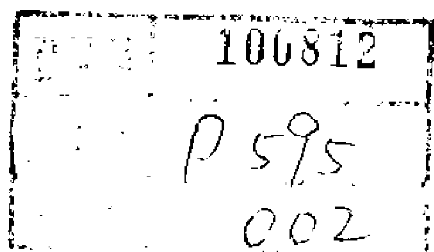
微量元素地球化学原理

赵振华　著

科　学　出　版　社

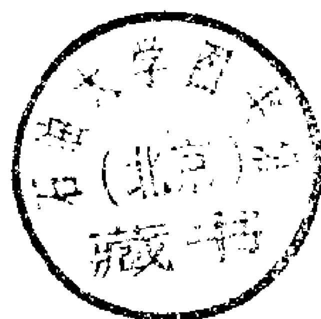


地球化学理论丛书

微量元素地球化学原理

赵振华　著





科学出版社

1997

内 容 简 介

本书从地球化学过程中的物理化学基本原理出发，论述了微量元素的概念、分类、分配定律；阐述了微量元素作为各种地球化学指示剂的基本原理，重点介绍了各种微量元素在沉积岩中的元素地层学、变质岩原岩恢复、岩浆岩成岩及成矿微量元素地球化学定量模型、地球形成与演化中的应用，并介绍了微量元素的选择原则及研究方法。

本书可供有关科研人员、高等院校教师、研究生及高年级学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

微量元素地球化学原理/赵振华著. 一北京：科学出版社，1997.7
(地球化学理论丛书)
ISBN 7-03-005805-4

Ⅰ.微… Ⅱ.赵… Ⅲ.微量元素-地球化学 Ⅳ.P595

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 25654 号

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年7月第 一 版	开本：787×1092 1/16
1997年7月第一次印刷	印张：15 1/2
印数：1—1 000	字数：353 000

定价：32.00元

序

在过去30年固体地球科学发展的道路上，地球化学算是跑得较快的，而在地球化学诸分支领域中，微量元素地球化学的成就引起了人们普遍的注目。原因之一是在丰富多彩、错综复杂、千变万化的长期地质过程中，微量元素可以起示踪作用。另外，一些微量元素在高新技术快速发展中获得了新的应用。这就自然激发了人们对微量元素地球化学性质与行为的兴趣。

说到底，10多年来议论热烈的地幔不均一性主要是微量元素含量及分布的不均一性所导致的，而白垩纪一第三纪界线恐龙与海洋浮游生物大量灭绝事件与天体撞击的联系也是由于此界线分布的粘土层含异常高的微量元素（特别是铱）所引起的。微量元素和同位素所能起到的示踪作用，是探索看不见、摸不着的自然过程的有力武器。

这本书，《微量元素地球化学原理》，是迄今为止最全面而系统地讨论微量元素地球化学性质和行为的专著。它涉及了诸如各种成岩成矿作用、地球各圈层发育演化、近地天体以及环境中的微量元素地球化学。

由赵振华教授执笔写这本专著是很合适的。他从事微量元素，特别是其中的稀土元素研究已有20余年不曾间断的历史，他的研究对象结合各项课题与任务，包括了花岗岩类、变质岩、沉积岩及不同成因矿床。他跑野外、作剖面、取样品、看薄片，并在可能条件下亲自作一些仪器分析测试工作，因此，积累了丰富的第一手资料。另外，他通过博览群书，参加会议，获取了国内外的有关新信息、新资料。作者将自己的科研成果与他人材料有机地融合在一起，既有理论，又有实际应用，形成了本书的一个特点。

相信本书的出版将会推动微量元素地球化学的发展和有助于微量元素的工业开拓。

涂光炽

1995.11.14

前　言

近年来，微量元素地球化学在理论和应用方面均取得了迅速发展，成为近代地球化学研究须臾不可缺少的一部分。

20几年来，我一直从事有关微量元素，特别是稀土元素地球化学研究工作，取得了一些成果，也积累了不少资料，为此，有些同行和前辈曾多次鼓励我撰写一本阐述《微量元素地球化学原理》的书。80年代中期，根据我和同事们多年的研究工作和参考国内外文献，我曾为中国科学院地球化学研究所研究生开设微量元素地球化学课程并编写了教材，这是本书的雏形。我下决心写这本书则是在1989年。5年多来，在工作之余断续编写，也不断补充着新的成果和资料。

本书的基础是我和我的同事们多年的科研成果，并综合了国内外在该领域不断发表的新资料和重要成果。为加深读者对描述微量元素地球化学行为的理论、公式或模式的了解，本书尽可能采用图表，并结合实例予以说明。作者期望本书对科研、教学和生产人员有一定的参考价值，对我国微量元素地球化学学科的发展有所裨益。

由于水平所限，本书对微量元素地球化学原理的阐述和应用可能有许多不足甚至谬误之处，敬请读者批评指正。

本书的出版得到中国科学院科学出版基金的资助和“国家科学技术委员会攀登项目”与“寻找超大型矿床有关的基础研究”项目的支持。在本书编写过程中得到了我所同行们的大力帮助；涂光炽教授审阅全书并为本书作序；乔玉楼副研究员编写了第五章微量元素环境地球化学，并负责统编、校对等工作；陆宝林高级工程师清绘了全部图件。没有他们的工作，本书是难以完成的，作者对他们的支持与帮助表示衷心的感谢！

正如矿物包裹体研究的创始人索比所说，事物的大小和价值之间并没有必然的联系，……尽管描述的对象十分微小，但所获得的结论却相当重大。作者深信，随着分析测试技术的提高和计算机在地学中的广泛应用，微量元素地球化学在近代地球化学发展中将发挥越来越重要的作用。希望本书能对我国微量元素地球化学的发展做一点微薄的贡献。

赵振华

1995.10

目　录

第一章 绪 论

微量元素地球化学是地球化学的重要分支学科之一，顾名思义，微量元素地球化学是研究微量元素在地球（包括部分天体）各部分的分布、化学作用及化学演化的学科。在地球化学研究中，由于微量元素的特殊性质，作为一种地球化学指示剂，微量元素在成岩、成矿作用及地球（包括部分天体）的形成及演化等研究中发挥了重要作用。和整个地球化学领域一样，微量元素地球化学在近 10 多年来取得了突飞猛进的发展，成为地球化学领域中举足轻重的分支学科，也是近代地球化学发展中非常活跃的分支学科之一。在地球化学研究中，微量元素（尤其是稀土元素）起着可与稳定同位素相比拟的重要作用，学者们将之誉为地球化学指示剂、示踪剂、探途元素、指纹、监测剂等。可以毫不夸张地说，微量元素已成为当代地球化学研究中必不可少的组成部分。没有微量元素地球化学的发展，近代地球化学的形成和发展是不可能的。例如，对于地球演化过程中的新灾变论的提出和地幔不均一性的发现，微量元素地球化学的研究成果作出了重要贡献。

地球历史中的白垩纪末期，陆地上大量恐龙和海洋中大量浮游生物灭绝，对于造成这种重大事件的原因一直是地球科学研究中的热门课题之一。1980 年，美国学者阿尔瓦兹父子（Alvarez，L. W.，Alvarez，W.）用中子活化方法分析了白垩纪—第三纪界线的粘土层中的微量元素含量，发现铂族元素铱有明显异常（含量达几个 10^{-9}），Co、Ni、As、Sb 等也比沉积岩平均含量高十多倍到数十倍。根据对这些微量元素地球化学研究的已有资料，它们的异常含量不可能在地表由地球本身产生，最大可能是来自球外物体（ET）如陨石、小行星或彗星等对地球的冲击作用。这种基于微量元素地球化学资料所提出的灾变说给已被人们淡漠的旧灾变说注入了新的生机，在古生物、地球化学和宇宙化学等领域掀起了新的波澜。人们已将注意力扩展到地球历史中生物发展的多个重要转折期（如寒武纪与前寒武纪，二叠纪与三叠纪界线等），尽管对于这些重要时期生物灭绝原因提出了各种假说，但有关这些时期地层中微量元素地球化学的研究始终是重要的研究内容。

地幔不均一性的发现是近代地球科学中的重大成果之一。长期以来，人们一直认为地幔是均一体。近年来，通过对来自上地幔不同部位的各种岩石的微量元素（特别是稀土元素）和铅、锶、钕等同位素组成的研究，发现它们之间存在明显差异，这种差异表明它们的源区——地幔，存在着区域不均一和层状不均一性。

上述两个实例显示了微量元素在地球化学研究中的重要作用。微量元素地球化学的迅速发展是近十多年的事，回顾其发展历程，大致可划分为三个阶段：

第一阶段：本世纪 50 年代以前，主要是研究微量元素在地球各种矿物、岩石和地质体中的分布。这个时期微量元素地球化学的建立和发展，是和著名地球化学家克拉克（Clarke）、戈尔德施密特（Goldschmidt）和费尔斯曼（Ферсман）的杰出工作分不开的。它们的工作可概括为以下几个方面：

1）研究地球各部分的化学组成，为元素丰度（克拉克值）的建立提供了微量元素地球化学的基本资料。

2）研究自然界中元素含量与元素周期表之间的关系，从而产生了戈尔德施密特和费尔斯曼的地球化学分类，如亲铜元素、亲铁元素和亲石元素，这种分类至今仍在地球化学研究中应用。

3）戈尔德施密特将晶体化学的基本原理广泛应用于微量元素地球化学研究，并对离子或原子半径赋予了特殊意义。在1923—1937的15年期间，他发表了一系列关于晶体化学的研究成果，其中有关于元素分布的地球化学规则的系统论文，如"定量地球化学基础"、"岩石和矿物中化学元素的分布原理"等。他特别强调"地球化学的基本目的，一方面是要定量地确定地球及其组成部分的成分，另一方面又要发现支配个别元素的分布规律"。这些成果为微量元素地球化学发展奠定了比较坚实的基础。

4）费尔斯曼等率先将元素地球化学研究应用于矿床勘探，他结合原苏联国民经济发展的需求，广泛应用地球化学理论和方法，去解决找矿和利用矿物原料有关的各种实际问题，促进了地球化学找矿法的发展。在研究过程中，费尔斯曼和戈尔德施密特都把微量元素地球化学行为和岩浆过程的总特征结合在一起。

概括起来，这个阶段微量元素地球化学的发展，在理论上主要是晶体化学，在方法上主要采用常规化学分析法。

第二阶段：50年代到60年代中期，主要是利用微量元素作为地球化学指示剂或示踪剂，研究自然界复杂的成岩成矿作用。

大约在1950年，光谱分析的发展使地球化学家可以用一块样品同时测定许多元素。在这种情况下，一些地球化学家开始将微量元素运用于岩浆房的结晶过程研究，例如，Wager等（1951）给出了著名的斯卡尔嘎德层状岩体中微量元素的分布资料，Neuman等（1954）首次定性地将微量元素模型用于地球化学研究，他们运用分配定律计算了岩浆分离结晶作用期间的微量元素变化。在这个时期，对某些微量元素地球化学行为有了定性了解，例如，在基性岩浆分异过程中，Ni、Co明显富集于固相中，Rb、Th、U等则富集在残余熔体中。

此外，数学中的统计分析方法（分布函数、相关分析）开始引入元素地球化学研究，微量元素在各种岩石和地壳不同部位的分布资料也更为精确了。这方面最为突出的工作是Ahrens（1954）进行的，他根据元素在岩石中分布的大量资料，提出了元素浓度分布的对数正态规律，指出这是元素在岩石中浓度分布的基本定律。而元素浓度的算术平均值与几何平均值的关系，不仅可判断其分布类型，而且可以给出该元素在岩石中存在状态（分散还是富集）的信息。Ahrens（1954）开创的统计分析方向对地球化学的发展产生了重要影响。

第三阶段：60年代中期至今，是微量元素地球化学飞跃发展阶段，突出的标志是定量理论模型的建立；分配系数概念的建立和其大量数据的积累；微量元素与同位素地球化学研究的密切结合，其中稀土元素地球化学的发展尤为突出。在这个时期，增田彰正（1962，1970）、Winchest（1963）、Shilling（1966）、Gast（1968）、Allegre（1977，1978）、Frey（1968，1969）和Shaw（1970，1978）等对微量元素地球化学的发展作出了突出贡献。

1962年，日本著名地球化学家增田彰正（Akimasa Masuda），美国麻省理工学院的Coryell和Shilling（1963），对稀土元素地球化学行为进行了定量解释，他们分别提出了稀土元素的球粒陨石标准化作图法，即增田彰正-科里尔图解，在这种图解中，样品的稀土元素含量对球粒陨石标准化后的比值是原子序数的函数，地球上各种岩石的稀土元素含量在这种图解中构成对数平滑直线。这种作图法揭示了稀土元素之间相似性的地球化学性质及某些稀土元素，如铕、铈的特殊地球化学行为。而后，增田彰正（1966）根据地球原始成分相当于球粒陨石和地球岩石圈在某一时期曾发生了广泛熔融等假设，利用稀土元素在固相-液相间分配系数的基本规律，对地壳、地幔的形成机理作了理论上的分析，进行了壳幔分异的定量计算，提出了"固体型"和"液体型"稀土元素分布模式。

这个时期的另一著名工作是由Gast（1968a，b）完成的，他的著名论文"微量元素的分异与拉斑玄武岩和碱性岩浆的成因"以及他的其他工作，对微量元素地球化学发展作出了突出贡献，主要可归纳为以下三方面：①首次提出矿物/熔体分配系数概念并将其引进部分熔融模型中，在此之前，如增田彰正等采用的都是总分配系数。矿物/熔体分配系数的引入不仅使分配系数的测定成为可能，而且使岩石成因的定量模型计算成为现实；②将微量元素与同位素联合应用讨论地球化学问题，这对于70年代至今的同位素地球化学和微量元素地球化学研究产生了重要影响。稀土元素（REE）、Rb、Sr、Ti、Nb等及Rb/Sr、Sm/Nd、Al_2O_3/TiO_2、U/Pb、La/Sm、La/Yb、Eu/Eu*等比值已广泛应用于各种不同的同位素体系中，人们发现不了解微量元素的行为，就不能正确认识同位素组成的变化。③将同位素稀释法应用于微量元素的分析测试，使微量元素含量数据更为精确。

微量元素地球化学在这个时期的迅速发展，还表现为它作为一个独立的分支学科开始活跃在国际科学舞台。1967年，国际地球化学和宇宙化学学会在巴黎召开了元素成因和分布学术讨论会，并于1968年出版了会议论文专辑。在专辑中许多文章涉及关于地球物质和陨石中微量元素研究，并列出了大量文献。1964年原苏联科学院稀有元素矿物学地球化学结晶化学研究所出版了《稀有元素地球化学》，对Li、Be、Nb、Ta、Rb、Cs、REE、Zr、Hf等微量元素在自然界的分布及在各种地质作用中的地球化学行为进行了系统总结。1969年德国著名地球化学家Wedepohl主编的《地球化学手册》，系统总结了上述微量元素地球化学资料。保加利亚学者Алексиев（1974）和原苏联学者Балашов（1976）相继分别出版了《稀土元素地球化学》专著，这两部著作对稀土元素的化学性质、分析方法、矿物学及在自然界中的分布和各种地质作用中的地球化学行为进行了较全面总结。《科学》、《宇宙化学和地球化学学报》等刊物出版了月岩样品微量元素地球化学研究专刊。在这个时期，发表了大量有关岩石、矿物中微量元素地球化学的研究论文。

微量元素地球化学的迅速发展，表现在理论上逐渐成熟。1976年，Arth较系统总结了微量元素的理论模型以及矿物/熔体分配系数的系统资料，Allegre等1977—1978年发表了一系列应用微量元素研究岩浆过程中分离结晶、部分熔融等理论模型的论文，其中，1978年为纪念著名地球化学家Gast的论文集中，Allegre等（1978）对微量元素地球化学的发展、理论模型等重要问题进行了系统总结，这在微量元素地球化学发展史上是一篇非常重要的文献，它标志着微量元素的发展已进入成熟阶段。1984年Henderson主编的《稀土元素地球化学》（REE Geochemistry）和Lipin等（1989）主编的《稀土元素地球化学和矿物学》（Geochemistry and mineralogy of rare earth elements）更为微量元素

地球化学百花园增添了绚丽之花。

还应指出的是环境地球化学的发展为微量元素地球化学开辟了一个广阔的新领域，这是因为微量元素与人体健康有非常密切的关系。在组成人体的60多种元素中，除占人体重量99.95%的11种主要元素外，其余50多种元素均属微量元素，且只占人体重量的0.05%。微量元素在生命过程中具有重要功能，如促进酶的催化作用，参与激素的分泌和新陈代谢等，是遗传物质核酸的构成部分。研究表明，许多地方性疾病与人居环境中某些微量元素含量异常直接相关。对于生命来讲，微量元素比维生素更重要，因为它们的唯一来源是地壳中各种岩石和水，不能像维生素一样人工合成。没有微量元素，生命将不复存在！研究人类赖以生存的地表中各种微量元素的分布，特别是某些微量元素的富集，已成为当今环境地球化学的重要课题之一。近年来兴起了农业地质学，一些地区已完成了1：5万的钾、磷（有效态）、铜、锌、硼、硫各单元素的地球化学分布及丰缺值图和农业地质图等，这些研究成果在农业合理区划与布局、发展优势农作物、改造低产区等方面发挥了重要作用。

纵观微量元素地球化学的发展过程，其理论上的发展可归结为晶体化学和理论模式两个阶段。

晶体化学阶段主要是依据元素的原子或离子半径，讨论元素在岩石和矿物中的分布规律及控制元素存在形式、类质同象置换和在自然界迁移、富集规律等，运用归纳、统计方法建立微量元素在自然界分布的基本资料。

理论模式阶段建立在微量元素在岩石、矿物中分布资料的基础上，并用演绎法建立理论模型。主要研究工作集中在岩浆过程，包括固相经部分熔融形成岩浆及岩浆固化的分离结晶作用过程。随着研究的深入，由简单到复杂，由单阶段到多阶段，平衡到不平衡，封闭到开放体系等复杂的熔融和结晶模型逐渐建立并日趋完善，如混合模型、混染模型、交代模型、不平衡部分熔融或分离结晶模型等。矩阵反演方法开始应用于与部分熔融或分离结晶作用有关的岩套的定量模型，Allegre等（1977），Minster等（1977）和Allegre等（1978）提出了如何根据共生成因岩套中，微量元素丰度数据反演成岩过程和源区特征的定量方法，这也是地球化学学科成熟的标志。

60年代创立的耗散结构和协同理论在80年代开始引人地质学领域。有序结构和动态演变是地球化学系统的基本特征之一。常用的微量元素定量模型是建立在平衡基础上的，必须采用耗散结构理论来处理自然界大量存在的非平衡的、不可逆的过程，这是近代元素地球化学正在开辟的新研究领域。如成岩成矿过程中元素活化、传输动力学过程；矿物、岩石、矿床和构造形迹中自组织及自模式现象等。

随着理论研究的深入，对微量元素地球化学分类也愈加合理，大离子亲石元素（LIL）、不相容元素、高场强元素（HFS）、亲湿岩浆元素（HYG）、长期不相容元素（LTE）和短期不相容元素（STE）等分类系统，比传统的亲石、亲铁、亲气元素等更能真实地反映微量元素地球化学行为特点。

微量元素在理论上的迅速发展，关键因素之一依赖于分析测试技术。由于微量元素含量低、微，对其进行准确测定就是首要问题。50年代，对微量元素的测定主要是采用光谱半定量分析法。60年代以来，分析方法有了突飞猛进的发展，Chappell等（1969）对荧光光谱法进行了改进，使之在完成样品中常量元素分析的同时，对许多微量元素，如

Rb、Sr、Ba、Nb、Zr 及部分稀土元素的分析达到 10^{-6}即百万分之一。中子活化分析不仅可以在一份样品中同时测定许多微量元素，而且是不破坏样品的无损分析，尤其是高分辨探测器（Ge、Li）和多道能谱仪的应用，更大大提高了分析精度，一些元素的分析灵敏度可达 10^{-9}即十亿分之一。电子探针、离子探针的问世，不仅可在 1μm 区内测定多种微量元素含量，而且可以查明微量元素的赋存状态：分散（类质同象）或富集（单矿物）。此外，原子吸收光谱分析、同位素稀释法（质谱分析）、火花源质谱分析、等离子体光谱（ICP）、等离子体质谱（ICP MS）等也相继在各分析实验室广泛应用于微量元素测定。总之，分析方法的进步可概括为六个字：量微、快速、准确。

分析方法的进步至少在两个方面对微量元素地球化学的发展产生了重大影响：一是快速、准确分析方法的建立和不断完善，使得微量元素在自然界分布的资料在数量和质量上都大大提高，从而使对微量元素地球化学行为的认识建立在更坚实的基础上。同时也揭示了一些特殊的分布规律，例如，稀土元素地球化学研究中著名的增田彰正-克里尔图解表明，岩石中稀土元素浓度的球粒陨石标准化对数值与原子序数成直线关系，但在海水和某些特殊类型岩石（如稀有金属花岗岩）中则出现四分组效应，这些样品的稀土元素含量常低于球粒陨石。如果没有同位素稀释法和等离子体质谱分析，稀土元素的四分组效应是不可能被发现的。第二，使许多微量元素分配系数的测定更为准确或成为可能。分配系数是研究微量元素定量模式的关键，微量元素定量模型计算的真正发展是在 Schnetzler 和 Philpotts（1968）测定了 REE、K、Rb、Sr、Ba 的分配系数之后。没有分配系数的可靠资料就不可能建立岩石成因定量模型。70 年代以前，微量元素分配系数资料大量来自天然物质测定，即由实测火山岩中斑晶矿物和基质的微量元素含量而获得。但这种途径对于了解温度、压力、体系成分等对分配系数的影响，了解作为晶体和熔体结构函数的微量元素行为显然是不可能的，只有通过实验室的模拟实验研究才能获得有关上述特征的资料。70 年代以来开始进行了大量实验研究，包括简单的模拟成分到复杂的天然样品的多种体系晶体、熔体和气相间分配系数测定。实验过程所形成的产物数量很少，只有用高精度分析方法（中子活化、电子探针等分析）才有可能获得分配系数资料。因此，没有分析方法的进步，就没有今天的微量元素地球化学。

我国微量元素地球化学的发展与国民经济的需求密切相关。50 年代末期，我国国民经济发展需要大量稀有金属，如 Nb、Ta、Li、Be 及稀土金属，因而对这些元素的资源分布研究提到了科研工作的日程。研究这些元素在自然界各种岩石中的分布，以及在各种地质作用中的地球化学行为乃是查明其资源分布的关键，在这种情况下，我国微量元素地球化学研究就从稀有元素研究起步了。一些科学研究部门设立了稀有元素地球化学或矿床学研究室或组，一些大学开设了稀有元素地球化学课程并设立了相应专业。1963 年，中国科学院地质研究所对我国 Li、Be、Nb、Ta 及稀有元素地质、地球化学进行了系统总结，出版了专题研究报告：《中国锂铍矿床、矿物及地球化学》；《中国铌钽稀土矿床、矿物及地球化学》。1972 年召开了全国稀有稀土元素科研交流会议并出版了论文集。1978 年成立的中国矿物岩石地球化学学会设立了元素地球化学专业委员会。1979 年中国科学院地球化学研究所出版的《华南花岗岩类地球化学》和南京大学地质系的《华南不同时代花岗岩类及其与成矿关系》专著，都对花岗岩类中微量元素地球化学行为进行了较系统研究。稀土元素地球化学研究在我国也迅速发展起来，除对储量居世界之最的白云鄂博

Fe-RE-Nb 矿床进行了 20 多年地质学、矿物学、矿床学和地球化学综合研究外，对于各类岩石，特别是花岗岩的稀土元素地球化学开展了广泛研究。1985 年召开了全国首届稀土元素地球化学讨论会，1990 年出版了《稀土元素地球化学》专著。用于微量元素分析的原子吸收光谱分析、X 荧光光谱分析、等离子体光谱分析、中子活化分析以及同位素稀释法等分析仪器和分析方法，已逐渐在各不同实验室相继建立并积累了大量数据。目前，我国微量元素地球化学已进入稳步发展阶段。

由上述微量元素地球化学的发展过程可以看出，其研究领域经历了从宏观→微观→宏观的过程。在初级阶段，主要研究微量元素在宏观范围（地壳各种岩类、地壳、地球）的分布规律，重点是获得微量元素在自然界分布的基本资料。进入 70 年代后，微量元素地球化学研究进入微观领域，重点研究微量元素在矿物中的分配（分配系数），建立了成岩作用的各种定量理论模型（部分熔融、分离结晶、混合作用等模型）。70 年代末至 80 年代，微量元素地球化学研究从微观返回了宏观领域，具体表现在以下几方面：

1）由对各种幔源岩石（海岛拉斑玄武岩、碱性玄武岩、洋中脊玄武岩、科马提岩、二辉橄榄岩包体等）的研究，发现了亏损及交代（富集）地幔的存在，提出了地幔的区域和层状不均一性，结合钐-钕、铅同位素地球化学资料，开始进行地幔地球化学区划研究。而科马提岩的微量元素地球化学研究，为解决上地幔成分如何随时间演化提供了信息。

2）根据玄武岩类微量元素组合研究恢复古板块构造环境（Pearce et al.，1973；Pearce，1982；Wood et al.，1979；Fujiani et al.，1981），受到地球化学、岩石学和构造学研究者们的普遍关注，目前，这种研究已扩展到花岗岩类（Pearce et al.，1984）和沉积岩（Bhatia et al.，1986）。

3）根据不同时代沉积岩的稀土分布资料探讨地壳化学演化（Nance et al.，1976；Taylor，1979a，b，1984），提出了地壳演化的两阶段模型。同时，根据陨石和月球岩石样品的微量元素组合，探索太阳星云的化学分异特征等。

4）根据白垩纪—第三纪界线粘土层中贵金属含量异常，提出了恐龙及浮游生物灭绝的球外物体冲击的灾变说，微量元素地球化学已成为目前全球事件研究中的重要内容之一。

5）微量元素继续在各种岩浆岩、变质岩和沉积岩成因模型研究中发挥重要作用，70 年代末至今，又扩展到研究成矿作用，如与斑岩、花岗岩、火山岩等有关的各种矿床、层控矿床成因模式（成矿物质来源、搬运方式和途径、成矿溶液性质、围岩蚀变等）的探讨，建立在微量元素组合特征基础上的找矿标志等。目前，在矿床地球化学研究中微量元素已成为重要组成部分（Fryer，1979；Moller et al.，1976—1983；Morteani et al.，1981—1986）。显然，从微观角度研究宏观问题是当前微量元素地球化学发展的重要特征。

总之，微量元素地球化学继续朝着更为完善的模式化发展，为各种类型岩石和矿床成因模型提供重要约束，其发展趋势可概括为：①采用更为精确、快速的分析手段，获得大量高精确的数据；②把理论模型建立在坚实的热力学、地质学、岩石学和矿物学等学科基础上，使模型更接近于实际天然过程；③与同位素地球化学相结合；丰富并发展自己。理论的逐渐完善、研究手段精度的提高和研究领域不断扩大，使微量元素地球化学发展之势方兴未艾，在近代地球化学研究领域中显示了广阔前景。

第二章　微量元素地球化学基本概念及有关理论问题

在微量元素地球化学发展过程中，逐渐形成一些重要的基本概念，并依据物理化学和热力学方法逐渐建立了微量元素地球化学的基本理论。了解并掌握这些基本概念及有关理论是成功运用微量元素解决地质，地球化学问题的关键。

第一节　微量元素的概念及分类

在常见的地球化学文献中，人们常将地壳中除O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti等九种元素（它们的总重量丰度共占99%左右）以外的其他元素统称为微量元素，或痕量元素、杂质元素、副元素、稀有元素、次要元素等。它们在岩石或矿物中的含量一般在1%或0.1%以下，含量单位常以10^{-6}或10^{-9}表示。O'Nions等（1974）将含量等于或小于$1\,000\times10^{-6}$的任何一种元素称为痕量元素。考虑到目前多数地球化学论文的习惯用法，本书采用微量元素一词，它包括痕量元素和微量元素。然而，主要元素与微量元素的区分是相对的，常因具体的研究对象而异。例如，Fe在石英中为微量元素，但在磁铁矿、辉石中就是主要元素了。多数情况下Zr是微量元素，但在锆石中是主要元素。在陨石中K常被视为微量元素，而Ni则往往成了主要元素。因此Gast（1968a，b）认为，微量元素是指不作为体系中任何相的主要组分（化学计算）存在的元素。在化学作用过程中实际起作用的是摩尔浓度。因此，在地球化学中对微量元素概念的严格定义应是：只要元素在所研究的客体（地质体、岩石、矿物等）中的含量低到可以近似地用稀溶液定律描述其行为，该元素可称为微量元素。

由于微量元素的低浓度（或活度），使得它们难以形成一种独立相，而是以次要组分存在于矿物固溶体、熔体或其他流体相中。在矿物中，微量元素主要以下列形式存在：①在快速结晶过程中陷入囚禁带内；②在主晶格的间隙缺陷中；③在固溶体中替代主要相的原子。

Goni等（1968）认为，可以把矿物中微量元素按分布分成两组：

1）可以取代某一矿物晶格中的其他元素（类质同象置换）的微量元素；

2）晶格以外的元素（晶间位置，如晶粒边界；晶内位置，如解理、裂隙等）。

目前，还没有建立对微量元素进行地球化学分类的统一标准，分类方案常因研究对象和研究目的不同而异。60年代以前，一般沿用戈尔德施密特的分类系统，如亲石元素，亲铁元素，亲铜元素，亲气元素等。有时则按它们在元素周期表中的位置，以化学性质进行分类，如稀碱金属Li、Rb、Cs等；稀有元素Be、Nb、Ta、Zr、Hf等；稀土元素

(La 系、Y)：过渡族元素 TME (Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu 等)。Jadwab (1953) 将微量元素分为两类：①结晶化学元素的结合，仅受结晶化学因素控制；②标型化学元素，它们对供给条件和共生条件很敏感。

近年来，随着微量元素分配理论和定量模型的发展，应用微量元素的研究领域的不断扩大，对微量元素地球化学分类也发生了较大变化。概括起来可大致分为三套系统，即从三种不同角度进行分类。

一、以微量元素在固相-液相（气相）间分配特征的分类

随着矿物/熔体分配系数概念的建立，特别是矿物分配资料的大量积累，使得对微量元素在岩浆作用过程中的地球化学行为有了较深入了解，相继提出了如下分类概念：

不相容元素 (Incompatible elements) 和相容元素 (Compatible elements)：这种分类概念是基于许多地球化学作用过程常常存在液相和结晶相（固相）共存的体系。例如含矿溶液的成矿过程；地幔或地壳通过熔融形成岩浆的过程；岩浆的结晶分异过程。在这些体系的地球化学过程中，微量元素在液相和固相间进行分配，一般情况下，这种分配是不均匀的。由于微量元素晶体化学性质和地球化学行为的差异，有些元素容易进入结晶相，而在液相中浓度迅速降低。例如，Ni、Co 易进入橄榄石，V 易进入磁铁矿，Cr 易进入尖晶石，Yb 易进入石榴子石，Eu 易进入斜长石；对在岩浆结晶过程（或由固相部分熔融）中易进入或保留在固相中的微量元素，统称为相容元素。相反，在这些过程中不易进入固相，而保留在与固相共存的熔体或溶液中，因而在液相中浓度逐渐增加，如 Li、Rb、Cs、Be、Nb、Ta、W、Sn、Pb、Zr、Hf、B、P、Cl、REE、U、Th 等，这些元素统称为不相容元素。显然，在任何固-液-气相平衡体系中，相容元素总是“喜欢”固相，而不相容元素则总是“喜欢”液相或气相。

从分配系数的概念出发，相容元素的总分配系数大于 1，而不相容元素的总分配系数小于 1。按总分配系数 (D_0) 的大小，不相容元素又可分为两组：

$D_0<0.1$，如 K、Rb、U、Th、Pb、LREE

$0.1<D_0<1$，如 Zr、Nb、Ta、HREE

对于 D_0 值范围为 0.02—0.06 的微量元素称为强不相容元素。当总分配系数与 1 比较可忽略不计时，称为岩浆元素，而与 0.2—0.5 比较可忽略不计时称为超岩浆元素。Wood 等 (1979a，b，c) 则提出了亲湿岩浆元素 (Hygromagmatophile elements，简称 HYG) 来代替不相容元素和大离子亲石元素。亲湿岩浆元素是指分配系数小于 1 的微量元素，它们在熔融过程中进入液相，在结晶过程中进入残余相。它又可分出强亲湿岩浆元素 (More-hygromagmatophile)，它们的分配系数小于 0.01，如 Rb、Cs、K、U、Th、Ta、Nb、Ba、La、Ce 等。

许多不相容元素常具有特殊的离子半径或离子电荷（很小或很大），如 K、Rb、Nb、Ta、W、Sr、Ba、Pb、LREE 等的离子半径或电荷很大，这些亲石的大离子半径元素称为大离子亲石元素 (Large ion lithophile elements，简称 LIL)。在这种概念下，可以将不相容元素分为两组：一为大离子亲石元素 (LIL)、二为高场强元素 (High field strength，简称 HFS)。前者指 K、Rb、Sr、Ba、Cs 等，它们的特点是离子电位<3，易溶于水，地

球化学性质活泼。后者则恰相反，它们具有较高的离子电荷，离子电位>3，不易溶于水，如 Th、Nb、Ta、P、Zr、Hf、HREE 等。

Hofmann (1988) 提出了两种确定壳-幔分异过程中亲石元素相容性顺序的方法。第一种方法是根据元素在大陆地壳中的平均浓度与其在原始地幔中浓度的比值，即以元素在原始地幔中的平均浓度为标准将大陆壳中元素平均浓度规一化，规一化数值的大小即为元素相容性的顺序，数值最大的相容性最低，反之，相容性最强。陆壳中最富集的元素的规一化值为 50—100 (Cs、Rb、Ba、Th)，它们是强不相容元素。元素相容性实质上是总分配系数大小的顺序，因此，只要能得到总分配系数的计算值，就可将元素相容性定量化。这种要求可通过下述方法达到，强不相容元素的总分配系数可视为零，在这种情况下，由部分熔融公式可得出熔体中元素的规一化浓度：

$$C^{*}_{熔体} = \frac{1}{F}$$

F 值可据此式计算出。根据质量平衡原理，可以计算出总分配系数 D：

$$D = \frac{C^{*}_{残留}}{C^{*}_{熔体}} = \frac{1 - C^{*}_{熔体}F}{(1 - F)C^{*}_{熔体}} \tag{2.1}$$

式中 F 为原始地幔形成大陆壳时熔体的比例，由强不相容元素的浓度计算出 $F=0.016$；$C^{*}_{熔体}$ 为陆壳中元素浓度相对于原始地幔浓度的规一化值。

由上式计算出的 D 值的大小即是元素相容性的量度，D 值大的相容性强，反之则相容性低。亲石元素相容性增加排列顺序如下：Rb、Pb、U、Th、Ba、K、La、Ce、Nb、Pr、Sr、Nd、Zr、Na、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Er、Y、Tm、Ti、Lu、Cu、Sc、Co、Mg、Ni。这种计算方法是假设在陆壳和洋壳形成过程中元素总分配系数相同（或至少近似相同）。

第二种方法仅是根据海洋玄武岩的化学特征，不考虑陆壳。该方法用两元素浓度比值对其中一元素的浓度的斜率来确定相容性顺序。当斜率为零时，这两个元素的相容性是相同的；如果斜率大于零，则分子中的元素是更不相容的。

由上述两种方法所得出的元素相容性顺序基本相同，但 Pb、Nb、Ta 等出现异常。这是因为 Pb、Nb、Ta 在地幔熔融的不同阶段相容性有明显改变：在陆壳形成阶段，Nb、Ta 是中等不相容的（不相容性与 Ce 相近），但在洋壳形成阶段则为强不相容元素（不相容性与 U、K 相似）。铅的行为则恰与 Nb、Ta 相反，在陆壳形成时为高度不相容元素（与 Ba 相似），但在洋壳形成时则为中等不相容元素（与 Ce 相似）。

由上述方法所得出元素相容性顺序基本上概括了壳-幔形成的总体过程中元素在地幔、陆壳、洋壳之间分配的特点。由于元素相容性实质上是其总分配系数大小的顺序，而分配系数明显受体系成分、温度和压力等因素控制，因此，在具体的地质地球化学作用过程中相容性会发生改变。例如，稀土元素在多数情况下为不相容元素，但在酸性体系中由于岩浆结晶过程中熔体结构的变化，使得稀土元素不易保留在残余熔体中而大部分进入富稀土的副矿物（如独居石，褐帘石、磷钇矿等）相中，成为相容元素。基于这种情况，Bonen 等 (1980) 把不相容元素分为长期不相容元素 (Long term incompatible elements，简称 LTE) 和短期不相容元素 (Short term incompatible elements，简称 STE)。

前者指从玄武质岩石到中性岩类（它们的分异指数 $DI<63$），均保持不相容特征的元素，如 La、Ce、Ta、Th、Hf；后者则指在玄武质岩石范围内（$Ni<200\times10^{-6}$，$P_2O_5<75\times10^{-6}$）或玄武质岩石范围外（分异指数 $DI>50$）保持不相容性的元素，如 U、Sr、Ba、P 等。

二、以微量元素在熔融过程中挥发与难熔程度的分类

在宇宙化学及地球形成与演化研究中，常常涉及星云凝聚、熔融及硅酸盐熔体，因此 Ringwood（1966）提出了挥发元素及难熔元素的分类（表 2.1）。由于在行星形成和演化过程中存在过一个高温阶段，元素的挥发与难熔程度就是一个很重要的特性，它可以从一个角度解释元素在地球中富集与亏损的规律，也可根据挥发性金属的含量计算太阳系各行星的形成温度，如根据 Bi、Tl、In 等挥发性金属的含量计算出地球的形成温度为 560K，月球为 650—700K，火星为 400K，金星为 900K、水星为1 400K，木星为 220K，普通球粒陨石 H 型为 570K，L 型为 455K，LL 型为 450K，碳质球粒陨石小于或等于 400K。

表 2.1 按硅酸盐熔体在高温还原条件下元素的相对挥发性所作的元素分类

（Ringwood，1966，转引自从柏林，1980）

难熔组	挥发组	
		可能的挥发形式
A. 亲氧元素		
Mg、Al、Si、P、Ca、Sc	H、C、N、F、Cl、Br	H_2O、CO、N_2
Ti、Sr、Ba、Y、Zr、Nb	I、S、Se、Te、Na、K	硅和金属卤化物
Hf、REE、Ta、Th、U	Rb、Cs	氢氧化物，元素
B. 亲铁元素		
Fe、Co、Ni、V、Cr、Mn	Zn、Cd、Hg、Tl	元素
Ca、Ag、Au、Mo、W、Rh	Pb、As、Sb、Bi	
Pd、Re、Ir、Pt	Se、Te、Ga、Sn	低价氧化物
	In	硫化物

挥发与难熔元素的区分往往有某些随意性，一般说来，挥发性元素是指那些在 1 300—1 500℃、适度还原条件下通常能从硅酸盐熔体中挥发出来的元素，而难熔元素（或非挥发性元素）则是在这种条件下不能挥发的元素。

在宇宙化学研究中，除分出难熔元素与挥发元素外，还分出了易熔元素，并将它们分出五个亚组，即：难熔元素（亲石元素、亲铁元素）；易熔元素（亲硫元素）；挥发元素（亲气元素、太阳元素）。

三、以微量元素在地球（地壳）形成和演化过程中分散与富集特点的分类

在地球的形成和演化过程中，似乎很多元素在从地核到地壳的垂直方向上发生过分离作用，例如大离子亲石元素有明显从下地幔及地核向上地幔，甚至向地壳富集的趋势。Shcherbakov（1974）发现，元素在超基性岩、玄武岩、花岗岩、页岩中分布，相对于陨

石的浓度系数与其核电荷及半径分布的趋势呈非线性依赖关系，元素在地球外圈（如岩石圈）的富集程度，即“离心力”随其化学活动性增加而增加，而随其活动性化合物的密度及丰度的减少而增加。陨石是地球的初始物质，元素在陨石中的丰度μ代表了其初始浓度。玄武岩是地幔熔融的产物，元素在玄武岩中的丰度V也是元素离心程度的基本参数。页岩是地壳中分布较广的沉积岩，一般常把页岩中元素丰度C作为地壳丰度的代表。因此，这三个参数（μ、V、C）之间的关系是划分元素在地球形成演化过程中的基本参数，根据V/μ、C/V值的关系可将化学元素划分出下列四组：

1）向心元素C_1（Centripetal elements）：$V/\mu<1$、$C/V<1$

包括Mg、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pt、Os、Ir、Pd、Au。

2）最小离心元素C_2（Minimal-centrifugal elements）：$V/\mu>1$、$C/V<1$

包括P、Na、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Zn、C、N、Cl、Br、I。

3）弱离心元素C_3（Deficiency-centrifugal elements）：$V/\mu<1$、$C/V>1$

包括Ga、Ge、As、Se、Sn、Te、Bi、Re、Mo。

4）离心元素C_4（Centrifugal elements）：$V/\mu>1$、$C/V>1$

包括Li、Rb、Cs、Sr、Ba、Y、RE、Zn、Hf、Nb、Ta、Th、B、Al、In、Tl、Si、Pb、Sb、U、F、O。

此外还有最大离心元素，是指在水圈、气圈和有机质中的丰度高于陨石、玄武岩和页岩中丰度的那些元素。

这种分类有助于了解元素的成矿作用以及地壳化学演化特点。例如，从海洋地壳到大陆地壳，从优地槽→冒地槽→造山带→地台的地球化学特点是离心元素越来越富集；富集向心元素C_1的矿床与超基性岩有关；富集离心元素和弱离心元素的矿床与花岗岩类有关；富集最小离心元素、向心元素和部分弱离心元素的矿床与辉长岩类有关。

另一分类是聚集元素与分散元素（Tischendorf，1985），这种分类是根据元素的丰度、形成矿物种数及聚集分散程度所进行的（图2.1）。分散元素是指从一级近似而言，不形成矿物或只能形成少数矿物的元素，不存在它们的独立矿床。而聚集元素是指优先形成矿物的元素，是典型的形成矿床的元素。以元素的地壳丰度X为横坐标，以该元素所形成的矿物种数Y为纵坐标，可见它们之间存在线性关系，可以下列函数式表示：

$$\lg Y = 0.214\lg X + 0.941 \qquad (2.2)$$

或

$$Y = 10^{0.941} \times X^{0.214} \qquad (2.3)$$

相关系数为0.66。如果一个元素与回归直线成正偏离（即所形成的矿物种数大于回归直线预测值），则该元素呈聚集趋势，反之则呈分散趋势。为定量表示元素的聚集与分散程度，以每个元素相对于回归直线的距离为横坐标，元素数目为纵坐标（图2.2），可将元素划分为强分散元素、弱分散元素、弱聚集元素和强聚集元素。能形成324种以上矿物的为亲矿元素，不到12种矿物的为疏矿元素。

这种分类是建立在元素的丰度与所形成矿物的种数上，对于探讨元素的成矿作用有一定帮助。

元素的分类系统不仅限于上述几类，往往因研究目的和对象不同而异。

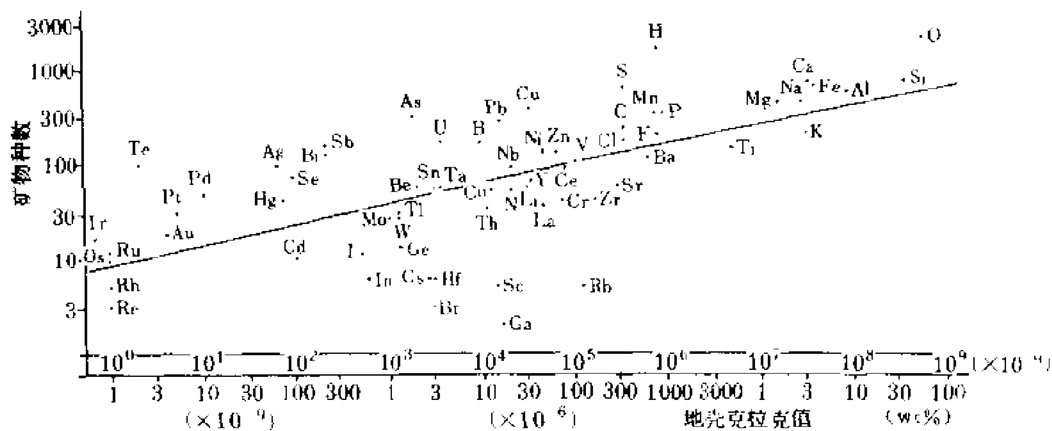


图 2.1 元素形成矿物种数与克拉克值的关系

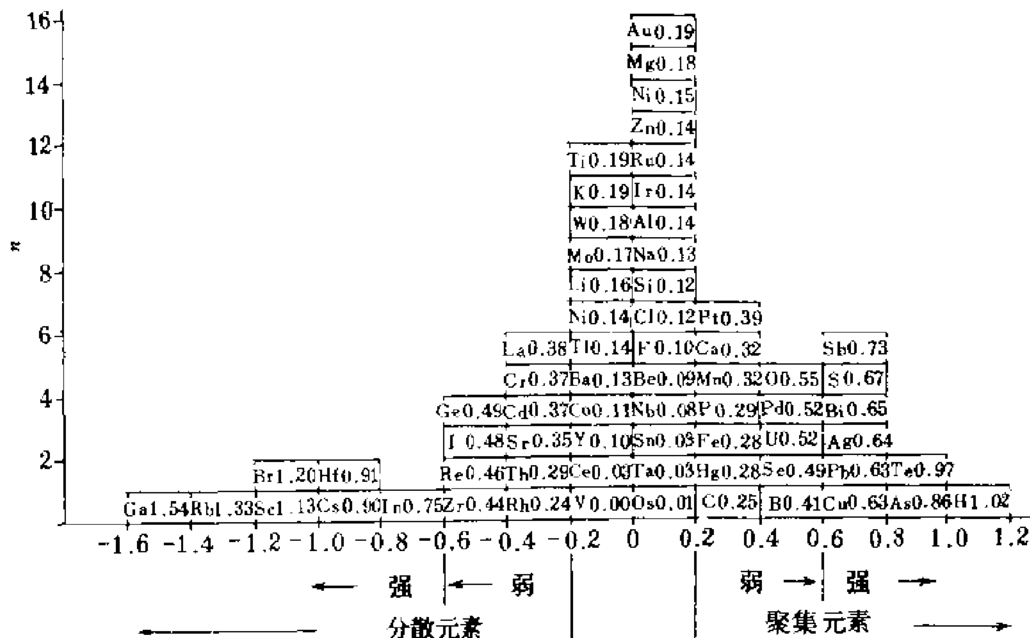


图 2.2 分散元素与聚集元素的定量分类

第二节 稀溶液与亨利定律

微量元素最基本行为是符合稀溶液定律。溶液由溶质（占比例小的部分）和溶剂（占比例大的部分）组成。一种微量元素作为一种次要成分出现在一个体系中时，可将之看作为溶质，由于其含量低，可作稀溶液对待，可以用稀溶液定律描述其行为。在理想溶液中没有混合焓，即 $H_{混合}=0$。在实际溶液中，溶质之间、溶质与溶剂之间彼此相互作用，$H_{混合}\neq 0$，活度对理想溶液的混合曲线发生不同程度偏离（图 2.3）。该图是对一微量元素溶液中行为的说明，a_i^l 为在液相或固相中的活度，X_i 是实际的摩尔分数。由活度定

义：在相 j 中组分 i 在给定 P、T 和组成时的化学势 μ_i^j 与在标准状态时化学势 μ_i^0 之差：

$$a_i^j = \exp\left(\frac{\mu_i^j - \mu_i^0}{RT}\right) \tag{2.4}$$

在稀溶液中，溶质（微量组分）之间的作用是微不足道的，溶质与溶剂之间的相互作用制约溶质的性质。在无限稀释的极限情况下，一切溶质（微量组分）呈相同行为，在图 2.3 中为直线关系（$X_i \to 0$），即微量组分活度与其浓度成正比，这就是亨利定律，即：在极稀薄溶液中，溶质的活度正比于溶质的摩尔分数：

$$a_{溶质} = KX_{溶质} \tag{2.5}$$

式中 K 为亨利常数，它代表在高度稀释时溶质的活度系数，与组分浓度 X_i 无关，而受 P、T 及体系性质控制。

在微量元素地球化学研究中亨利定律是一基本理论问题。由图 2.3 可以看出，在微量组分浓度增加时其行为会逐渐偏离亨利定律（图中右半部实线）。因此，亨利定律的适用范围，或者说一种元素在什么浓度范围内服从亨利定律，是微量元素地球化学研究的基本问题之一。从理论上讲，如果在不同浓度范围的一系列固-液相分配实验表明，可以将实验结果外推通过固-液相浓度投影的原点，即在固-液相之间的分配系数保持恒定，就可以认为该元素在实验浓度范围内符合亨利定律，所获得的分配系数可以有把握地用于自然环境。在过去 20 多年中，许多学者致力于用实验方法确定元素在硅酸盐中亨利定律行为的最高浓度限制，例如，Drake 等（1975）研究了 Sm、Sr、Ba 在斜长石/熔体系统中的亨利定律行为，目的是研究在体系压力、温度和总成分恒定条件下，Sm 在斜长石和熔体之间分配系数与 Sm 浓度的关系。实验结果表明，对于在液相线上保持一小时的样品，Sm 在斜长石和熔体之间分配系数随 Sm 浓度降低而增加，偏离亨利定律；而将样品在液相线上保持 24h，分配系数与 Sm 浓度无关，钐的浓度在 3×10^{-6}—$50\,000\times10^{-6}$ 之间其分配系数保持恒定（服从亨利定律，图 2.4）。这个浓度范围包括了自然界绝大多数体系的浓度。Sr 和 Ba 服从亨利定律的浓度范围更大（图 2.4）。Grutzeck 等（1973）研究了九个稀土元素（La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Lu）在透辉石和硅酸盐体之间的分配系数，发现稀土元素浓度可达 2%，其分配系数基本保持不变。Green 等（1983）指出，实验中所掺入的微量元素，只要其浓度足够大以使晶体中缺陷的位置饱和，并且进入“正常”结晶学位置的微量元素控制了所观察到的分配行为，那么亨利定律对于微量元素重量浓度高达百分之几的体系似乎也是适用的。

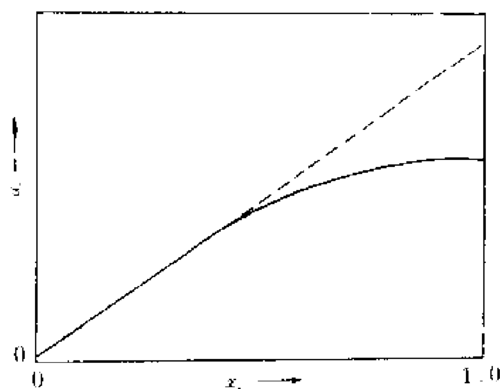


图 2.3　微量组分 i 的溶液行为

Ottonello（1983）将不同学者对微量元素在硅酸盐固相中符合亨利定律行为的浓度上限实验结果综合于表 2.2 中，表中一些数据在极大程度上是近似值，有的未给出微量元素的浓度限制，只是给出了微量元素与携带元素比值的临界值。

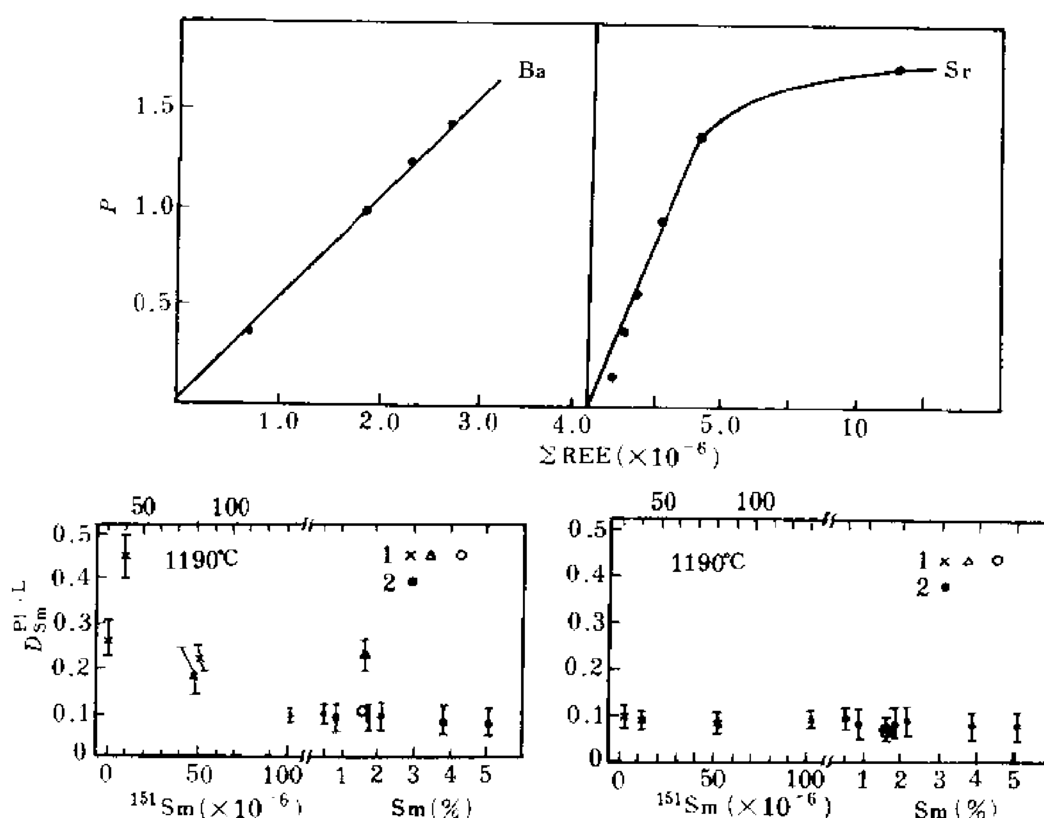


图 2.4 Ba、Sr 和 Sm 在斜长石/熔体间分配系数的实验结果

Pl. 斜长石；L. 熔体；　1. Drake 和 Hollway，1978；　2. Drake，1972

表 2.2　硅酸盐固相中实验测定的微量元素亨利定律的浓度限度

（Ottonello，1983）

平　衡	温度，压力	微量元素	携带元素	固相中亨利定律的浓度限度
钠长石 Ab-热液				
溶液	600℃，2kbar	Rb	Na	$(Rb/Na)_{Ab}=3\times10^{-4}$
溶液	600℃，1kbar	Rb	Na	$(Rb)_{Ab}=3.3\times10^{-5}$
溶液	600℃，880bar	Rb	Na	$(Rb)_{Ab}=1.6\times10^{-1}$
溶液	600℃，2kbar	Cs	Na	$(Cs/Na)_{Ab}=3\times10^{-5}$
溶液	600℃，1kbar，	Cs	Na	$(Cs)_{Ab}=5\times10^{-6}$
溶液	600℃，880bar	Rb	Na	$(Cs)_{Ab}=5\times10^{-4}$
溶液	600℃，1kbar	Sr	Na	$(Sr)_{Ab}=1.34\times10^{-3}$
溶液	600℃，1kbar	Ca	Na	$(Ca)_{Ab}=9.14\times10^{-4}$
溶液	600℃，880bar	K	Na	$(K)_{Ab}=1.5\times10^{-4}$
透长石 Sa-热液				
溶液	800℃，1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=10^{-2}$
溶液	700℃，1kbar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=6\times10^{-5}$
溶液	600℃，1kbar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=7.16\times10^{-4}$
溶液	500℃，1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=5\times10^{-3}$
溶液	400℃，1kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Sa}=10^{-2}$

平　衡	温度，压力	微量元素	携带元素	固相中亨利定律的浓度限度
溶液	600℃，800bar	Cs	K	$(Cs)_{Sa}=4.8\times10^{-4}$
溶液	600℃，1kbar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}=3.23\times10^{-2}$
溶液	600℃，800bar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}\approx1\times10^{-2}$
溶液	600℃，1kbar	Ba	K	$(Ba)_{Sa}=4.92\times10^{-3}$
溶液	600℃，1kbar	Sr	K	$(Sr)_{Sa}=1.57\times10^{-4}$
溶液	600℃，1kbar	Na	K	$(Na)_{Sa}=8.3\times10^{-3}$
溶液	600℃，800bar	Na	K	$(Na)_{Sa}=8.5\times10^{-3}$
溶液	600℃，1kbar	Ca	K	$(Ca)_{Sa}=7.2\times10^{-5}$
斜长石 Pl-硅酸盐液体				
液体	1 190℃，1 atm	Sm	Ca	$(Sm)_{Pl}=3.8\times10^{-3}$
液体	1 190℃，1 atm	Sm	Ca	$(Sm)_{Pl}\approx5\times10^{-3}$
液体	1 190℃，1 atm	Ba	Ca	$(Ba)_{Pl}=1.45\times10^{-2}$
液体	1 190℃，1 atm	Sr	Ca	$(Sr)_{Pl}=7.02\times10^{-2}$
碱性长石 Fel-硅酸盐液体				
液体	780℃，8 kbar	Rb	K	$(Rb)_{Fel}\approx4\times10^{-3}$?
液体	780℃，8 kbar	Sr	K?，Ca?	$(Sr)_{Fel}\approx3\times10^{-3}$?
液体	780℃，8 kbar	Ba	K?，Ca?	$(Ba)_{Fel}\approx4\times10^{-3}$?
铷长石 Rb-Fel-热液				
溶液	600℃，800 bar	Na	Rb	$(Na)_{Rb-Fel}=4\times10^{-3}$
溶液	600℃，800 bar	K	Rb	$(K)_{Rb-Fel}=1.2\times10^{-2}$
溶液	600℃，800 bar	Cs	Rb	$(Cs)_{Rb-Fel}=4\times10^{-4}$
霞石 Ne-热液				
溶液	600℃，2 kbar	Rb	Na	$(Rb/Na)_{Ne}=10^{-3}$
溶液	600℃，2 kbar	Cs	Na	$(Cs/Na)_{Ne}=10^{-4}$
白云母 Mu-热液				
溶液	600℃，1 kbar	Li	K	$(Li/K)_{Mu}=7\times10^{-3}$
溶液	400℃，1 kbar	Cs	K	$(Cs/K)_{Mu}=10^{-2}$
橄榄石 OL-硅酸盐液体				
液体	1 184℃，1 atm	Ni	Mg	$(Ni)_{OL}\approx4.7\times10^{-2}$
液体	1 350℃，1 atm	Ni	Mg	$(Ni)_{OL}\approx1.8\times10^{-2}$
液体	1 025℃，20 kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{OL}\approx7\times10^{-4}$ *
液体	1 075℃，10 kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{OL}\approx1\times10^{-3}$ *
液体	1 025℃，20 kbar	Sm	Mg	$(Sm)_{OL}\approx0.7\times10^{-6}$?
透辉石 Di-硅酸盐液体				
液体	1 300℃，1 atm	Co	Mg	$(Co)_{Di}\approx3\times10^{-2}$
单斜辉石 Cpx-硅酸盐液体				
液体	1 025℃，20 kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Cpx}\approx2\times10^{-5}$
液体	950℃，10 kbar	Sm	Ca	$(Sm)_{Cpx}=1.7\times10^{-5}$
斜方辉石 Opx-硅酸盐液体				
液体	1 025℃，20 kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Opx}\approx1\times10^{-4}$?
液体	1 075℃，10 kbar	Sm	Mg	$(Sm)_{Opx}\approx1\times10^{-6}$
角闪石 Amp-硅酸盐液体				
液体	1 000℃，15 kbar	Ni	Mg	$(Ni)_{Amp}\approx4\times10^{-4}$?
韭闪石 Par-硅酸盐液体				
液体	1 000℃，15 kbar	Sm	?	$(Sm)_{Par}=1.8\times10^{-6}$

平衡	温度，压力	微量元素	携带元素	固相中亨利定律的浓度限度
石榴子石 Ga-硅酸盐液体				
液体	1 025℃，20 kbar	Ni	?	$(Ni)_{Ga}\approx5\times10^{-5}$
液体	950℃，20 kbar	Sm	?	$(Sm)_{Ga}\approx8\times10^{-6}$
金红石 IL-硅酸盐液体				
液体	1 128℃，1 atm	Zr	?	$(Zr)_{IL}=0.5\times10^{-6}$
液体	1 127℃，1 atm	Nb	?	$(Zr)_{IL}=1.5\times10^{-6}$
镁铁钛矿 Arm-硅酸盐液体				
液体	1 127℃，1 atm	Zr	?	$(Zr)_{Arm}=2\times10^{-6}$
液体	1 127℃，1 atm	Nb	?	$(Nb)_{IL}=2.5\times10^{-6}$
透长石 Sa-金云母 PhL				
液体	700℃，1.5 kbar	Na	K	$(Na)_{Sa}=1.9\times10^{-3}$
液体	700℃，1.5 kbar	Na	K	$(Na)_{phl}=1.8\times10^{-3}$
液体	700℃，1.5 kbar	Rb	K	$(Rb)_{Sa}=3.3\times10^{-3}$
液体	700℃，1.5 kbar	Rb	K	$(Rb)_{phl}=5.5\times10^{-3}$
液体	700℃，1.5 kbar	Tl	K	$(Tl)_{Sa}=6.3\times10^{-4}$
液体	700℃，1.5 kbar	Tl	K	$(Tl)_{phl}=6.5\times10^{-4}$

≈平均近似值；? 推荐值；* 据最近实验未确定值。

Ottonello (1983) 从热力学能量因素讨论了微量元素在高浓度时的亨利定律行为。微量元素 A 和携带元素 B 在晶体和理想水溶液之间的分配可表示如下：

$X^{s}=\dfrac{X_A}{X_B}$ 为 A、B 在固相中的分子比

$V^{aq}=\dfrac{m_A}{m_B}$ 为 A、B 在理想溶液中的分子比，在符合亨利定律的条件下，A、B 在两相间的平衡分配可由下式给出：

$$V^{aq}=K_{(P,T)}X^{S} \tag{2.6}$$

式中 $K_{(P,T)}$ 为能斯特分配定律的常数。将该式用对数表示可得到一截距为 K 的直线（图 2.5）。在固相中对亨利定律的偏离可由在给定 X^{S} 值时对直线的偏离（Δ 值）来表示，Δ 值是 X^{S} 的函数：

$$\lg\Delta=\lg V^{aq}-(\lg K_{(P,T)}+\lg X^{S}) \tag{2.7}$$

研究表明，导致偏离亨利定律的混合过程的过剩自由能主要来自过剩熵。一些学者对此提出了两种模型：

1）两种理想位置。如果微量元素在晶体结构的两个不同位置都能稳定，则其在固相和液相之间的分配关系，可以用对应于这两个理想位置（Ⅰ和Ⅱ）有效的值来代替

$$X_{\text{I}}^{S}=K_{\text{I}}V^{aq}$$

$$X_{\text{II}}^{S}=K_{\text{II}}V^{aq}$$

如果 m 和 n 是两个理想位置Ⅰ和Ⅱ在晶体结构中的相对比例 $(m+n=1)$，则 K 和 K_{I} 和

K_{II}之间的关系为：

$$K = \frac{mk_{I} + nk_{II} + V^{eq}k_{I}k_{II}}{1 + V^{eq}(nk_{I} + mk_{II})}$$
$$= \frac{1}{2}K_0\{1 - aX^S + \sqrt{(1 - aX^S)^2 + bX^S}\} \qquad (2.8)$$

式中 $K_0 = mK_{I} + nK_{II}$

$a = (mK_{I} + nK_{II})/K_0$

$b = K_{I}K_{II}/K_0^2$

K_{I}和K_{II}差别愈大，或X^S愈接近于m/n，偏离亨利定律就愈明显。

2）网状变形模型。假设外来离子A置换了在一给定位置上的正常网状结构位置的离子，产生了结构畸变。微量元素和携带元素之间的性质差别越大（体积、电荷），变形也越重要，从而出现了不可能进行进一步置换的禁区带。禁区带的形成改变了固体溶液的混合熵。

如果假设固体溶液是不导热的，则在(B、A）M固体溶液中AM组分活度的最终表达式为：

$$\ln\gamma_{AM} = \frac{\partial G}{\partial n_A} = \frac{-\gamma}{\gamma + 1}\ln(X_B - X_A) \qquad (2.9)$$

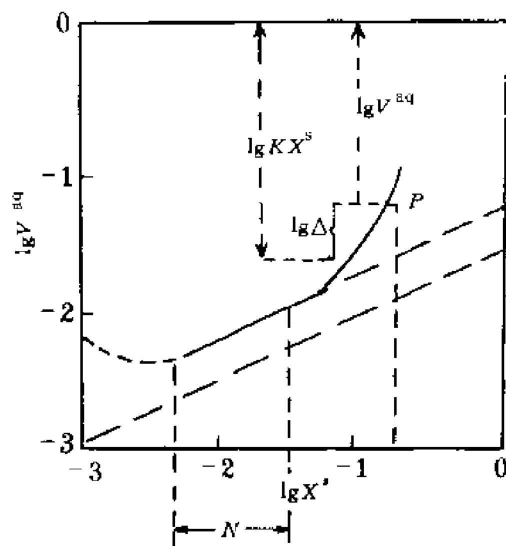


图2.5 在固体溶液和理想溶液之间微量元素和携带元素的分布对能斯特定律的偏离
图中△代表固相中对亨利定律条件的偏离，
N代表能斯特定律的范围

式中γ是对每一个被置换的元素的禁止位置数。正如图2.5所示的，对于能斯特分配定律的限制是禁区愈大，固相中符合亨利定律的浓度范围愈有限。在透长石-热液平衡中的Ba-K，Sr-K（Liyama，1974）；白云母-热液平衡中的Li-K（Volfinger，1970）；霞石-热液平衡中Rb-Na（Roux，1971），分配行为都可用网状变形模型来考虑。

上面所讨论的模型应看作为是理论上描述亨利定律的限制条件，实际的固体溶液也不能作为不导热的和规则溶液，导致偏离能斯特分配的过剩自由能是由过剩熵和焓构成。

应该指出的是：一些实验结果表明，在某些矿物相中（如石榴子石），在极端稀释情况下（主要是重稀土元素）也出现偏离亨利定律的现象，即当微量元素浓度很低时其分配系数随浓度降低而增加。Morlootti等（1982）认为这是微量元素与周围介质相互反应机制所产生的。Irving（1978）也认为亨利定律浓度极限本身是压力、温度、H_2O活度和体系成分等变量的函数。

第三节　能斯特定律和分配系数

在上节有关自然界亨利定律适用的范围已涉及到微量组分在两相间的分配问题，自然界中最常见的“相”是岩石中的各种矿物及水体。微量元素在矿物中的存在形式可以是固溶体（类质同象）、显微晶体或吸附。能斯特定律是描述微量组分在两相间分配关系的。

在稀溶液中，溶质 i（微量组分）在溶液中两相 α 和 β（如液相和晶体相）之间的平衡分配一般是不均匀的，其关系由相平衡条件

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

所决定，μ_i^α 和 μ_i^β 分别为微量元素 i 在 α 相和 β 相的化学势，上式可改写为：

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT\ln X_i^\alpha = \mu_i^{0,\beta} + RT\ln X_i^\beta \tag{2.10}$$

变换上式可得：

$$\frac{X_i^\alpha}{X_i^\beta} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{RT}\right) = K_D \tag{2.11}$$

这就是能斯特（Nernst）分配定律表达式，它表明在恒温恒压条件下，溶质在两平衡相间的平衡浓度比为一常数（K_D）。K_D 称为分配系数，或能斯特分配系数。由亨利定律，稀溶液中微量组分的活度与浓度呈正比关系，可以得出：

$$K_D = \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta}$$

即平衡活度比为一常数，这表明能斯特分配系数中包含有亨利常数 K。

一、分配系数

在微量元素地球化学研究中，分配系数是其核心问题之一，没有分配系数资料，微量元素的定量模型是无法建立的。一般地球化学文献中所引用或讨论的是上述能斯特分配系数或称简单分配系数，它是指在恒温恒压下，微量元素在两相（多数情况下是晶体相-矿物和液相-熔体）之间的平衡浓度比（式 2.11）。

一体系中所有矿物的简单分配系数加权和称为总分配系数 D^i，表达式为：

$$D^i = \sum_{j=i}^{n} K_D^{i} X_j \tag{2.12}$$

式中 n 为含元素 i 的矿物数，X_j 为第 j 种矿物的重量百分数，K_D^i 为第 i 种矿物对元素 i 的简单分配系数。在微量元素定量模式中，要计算的重要参数之一是总分配系数。

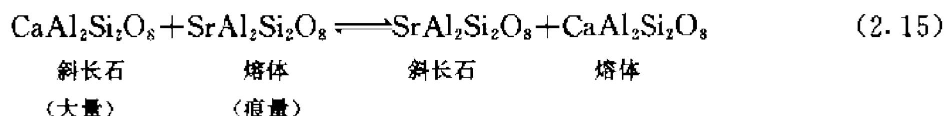
除了常用的能斯特分配系数之外，Henderson 和 Kracek（1927）提出了复合分配系数或交换分配系数，在这种概念中引入了“载体”（Carrier）或“参考物”（Reference）元素，即被微量元素所置换的常量元素，复合分配系数的表达式为：

$$D_{tr/Cr}=\frac{C_{tr}^{s}}{C_{Cr}^{s}}\Big/\frac{C_{tr}^{l}}{C_{Cr}^{l}} \tag{2.13}$$

式中 s、l 分别代表固相（晶体）和液体相（熔体），tr 为微量元素，Cr 为被置换的常量元素。例如，Sr 在斜长石和熔体之间的分配系数可用 Ca 为载体元素而表示为复合分配系数：

$$D_{Sr/Ca}=\left(\frac{C_{Sr}}{C_{Ca}}\right)^{斜长石}\Big/\left(\frac{C_{Sr}}{C_{Ca}}\right)^{熔体} \tag{2.14}$$

这种表达方法相当于考虑了下述交换反应：



$$\underset{\substack{斜长石\\（大量）}}{CaAl_2Si_2O_8}+\underset{\substack{熔体\\（痕量）}}{SrAl_2Si_2O_8}\rightleftharpoons\underset{斜长石}{SrAl_2Si_2O_8}+\underset{熔体}{CaAl_2Si_2O_8} \tag{2.15}$$

因此这种分配系数又称交换分配系数，或亨德森分配系数。

复合分配系数可减小体系成分的影响。

在实际天然体系中，微量元素在熔体所形成的粘性层中的分配受扩散作用控制，在这种条件下微量元素分配系数称为有效分配系数（Burton et al.，1953），表达式为：

$$K_D^{i}=\frac{K_D^{i}}{K_D^{i}+（1-K_D^{i}）\exp（-R_S\delta/J_L^{i}）} \tag{2.16}$$

式中 K_D^{i} 为简单分配系数，R_S 为晶体生长速率，J_L^{i} 为微量元素 i 在熔体中的扩散系数，δ 为 i 浓度恒定时熔体层厚度。

在目前的地球化学文献中，重点讨论和应用的是能斯特分配系数，分配系数成功应用于地球化学的问题是美国地球化学家 Gast（1968a，b）提出矿物/熔体分配系数概念之后，即在天然熔体结晶或天然物质熔融形成熔体过程中，微量元素在晶出的矿物（或在熔融过程中残留的矿物）和残留熔体（或熔融所形成的熔体）之间的分配，才使分配系数的理论直接用于地球化学问题的讨论。

二、分配系数的测定

根据能斯特定律，分配系数应由两部分组成：平衡体系中固相（结晶相）和液相（基质）的微量元素浓度。为测得这两相中的微量元素浓度，获得分配系数，目前最常采用的有两种方法：直接测定法和实验测定法。

直接测定法即斑晶-基质法，这种方法是直接对天然岩浆（火山岩）样品进行微量元素含量测定。火山岩中斑晶矿物代表了熔体结晶过程中的固相，基质代表了液相-岩浆。两相中微量元素的浓度比值即为该元素的分配系数。Schnetzler 和 Philpotts（1968）首次用这种方法报道了稀土元素的分配系数。表 2.3 是 Brooks 等（1981）用斑晶-基质法测定的褐帘石的分配系数。

表 2.3 珍珠黑曜岩中褐帘石的分配系数

元素	褐帘石（%）	玻璃（10^{-6}）	分配系数
La	4.92	60	820
Ce	10.45	165	635
Nd	3.47	75	463
Sm	0.41	20	205
Eu	108×10^{-6}	1.33	81
Gd	$2\,590\times10^{-6}$	20	130
Tb	195×10^{-6}	2.75	71
Yb	87×10^{-6}	9.8	8.3
Lu	10×10^{-6}	1.3	77

与斑晶-基质法类似的有：Frey (1969) 根据部分熔融过程中熔体相与残留相关系，将英国康瓦尔的天然高温橄榄岩作为残留相，附近出露的辉长岩作为部分熔融时形成的液相-岩浆，分别测定稀土元素含量，获得了稀土元素分配系数。Paster 等（1974）研究了斯卡尔嘎德层状侵入体的矿物和残余液相稀土元素浓度（该岩体由一完整的序列堆积物组成，最早期为辉长苦橄岩和钙长辉长岩，最晚期则为花斑岩）。Haskin（1979）从研究无斑非晶质玄武岩（月海玄武岩）入手，用封闭模型计算获得稀土元素分配系数。斑晶-基质法简单易行，它提供了在自然界所观测的微量元素（主要为稀土元素）分配系数的近似的限度范围，测得的分配系数值变化范围较大，但数量级保持不变。这种方法存在问题较多，主要问题是：

1）这种方法假设岩石代表了淬火平衡，但这是不确切的；

2）淬火温度未知，不能区分开温度和总成分影响；

3）用手工或磁选方法难以获得纯矿物；

4）在一矿物晶体范围内常遇到由于晶体生长作用而造成成分的带状分布。

基于上述原因，从本世纪 60 年代末开始，许多学者致力于用实验方法测定分配系数。

实验测定法基本可以分为两类，主要区别是初始物质的选择。一是化学试剂合成法，即用化学试剂合成不同成分的玻璃物质（与天然岩浆岩成分相当，如安山质体系，玄武质体系）。例如 Nicholls 和 Harris (1980) 所作的安山岩和玄武岩成分体系中的石榴子石、单斜辉石和角闪石的分配系数测定，按天然的斐济安山岩和玄武岩（洋壳玄武岩）主元素成分，用分析试剂氧化物和碳酸盐制成混合物，并加入光谱纯稀土元素氧化物（加入的稀土元素包括轻、中、重三部分，如 La、Sm、Dy、Ho、Yb）。上述熔化后制成玻璃，实验温度 900—1 500℃，压力 10—35kbar。实验结果如表 2.4。

第二类实验是直接采用天然物质作为实验初始物质，如增田彰正（Masuda）用拉斑玄武岩（高铝玄武岩和碱性玄武岩），在 20kbar 压力下加热到 1 400℃，淬火后产物（玻璃相和结晶相）用二碘甲烷分离，用同位素稀释法测定两相中稀土含量。Flynn 和 Burnham（1978）则用天然伟晶岩为初始物质，研究挥发分对分配系数影响。

表 2.4 安山质和玄武质体系中石榴子石稀土元素分配系数测定值

(Nicholls et al., 1980)

体系	样号	石榴子石 (10^{-6})				液 体 (10^{-6})				分配系数			
		Sm	Dy	Ho	Yb	Sm	Dy	Ho	Yb	Sm	Dy	Ho	Yb
安山质体系	1	1 630 ±90	8 250 ±470	—	7 580 ±190	850 ±150	330 ±70	—	170 ±10	2.0 ±0.5	25.0 ±6.4	—	44.6 ±4.2
	2	1 620 ±30	12 850 ±310	—	22 600 ±1 900	950 ±30	770 ±40	—	650 ±30	1.7 ±0.1	16.3 ±1.3	—	34.9 ±4.8
	3	1 040 ±70	10 920 ±520	—	24 720 ±620	930 ±20	620 ±80	—	660 ±30	1.1 ±0.1	13.4 ±1.9	—	37.6 ±3.0
	4	950 ±60	7 460 ±430	—	10 260 ±430	930 ±20	540 ±40	—	280 ±40	1.0 ±0.1	13.9 ±1.7	—	37 ±7
	5	1 420 ±50	10 950 ±530	—	20 700 ±1 500	1 990 ±90	1 160 ±50	—	880 ±120	0.7 ±0.1	9.5 ±0.9	—	23.5 ±4.9
	6	1 900 ±160	未测	—	13 200 ±1 000	1 920 ±30	未测	—	630 ±20	1.0 ±0.1	—	—	20.9 ±2.2
	7	960 ±80	—	—	—	1 750 ±110	—	—	—	1.3 ±0.3	—	—	—
	8	580 ±80	—	—	未测	430 ±30	—	—	未测	1.3 ±0.3	—	—	—
	9	400 ±6	—	—	未测	470 ±40	—	—	未测	0.9 ±0.2	—	—	—
	10	310 ±30	—	—	3 770 ±270	510 ±30	—	—	360 ±40	0.6 ±0.1	—	—	10.6 ±2.0
	11	970 ±20	—	—	—	1 280 ±80	—	—	—	0.8 ±0.1	—	—	—
	12	—	—	4 560 ±180	—	—	—	830 ±90	—	—	—	5.5 ±0.8	—
	13	—	—	—	9 690 ±600	—	—	—	970 ±80	—	—	—	10.0 ±1.4
	14	610 ±70	未测	—	7 520 ±170	980 ±20	未测	—	650 ±70	0.6 ±0.1	—	—	11.7 ±1.5
玄武质体系	15	700 ±120	—	2 580 ±370	5 820 ±640	700 ±10	—	660 ±40	670 ±80	1.0 ±0.2	—	3.9 ±0.8	8.7 ±2.0
	16	760 ±80	—	3 090 ±150	6 630 ±300	—	—	—	830 ±20	0.7 ±0.1	—	3.5 ±0.4	8.0 ±0.6
	17	—	—	3 440 ±300	4 000 ±520	—	—	—	680 ±100	—	—	3.3 ±0.4	5.9 ±1.6
	18	—	—	—	4 320 ±530	—	—	—	780 ±40	—	—	—	5.6 ±1.0
	19	—	—	—	2 140 ±50	—	—	—	470 ±20	—	—	—	4.6 ±0.3

在上述两类实验中控制熔融后的时间至关重要，一方面要保证获得供分析微量元素含量的足够大的晶体，另一方面又要避免出现带状晶体，在一般情况下，结晶程度最大值不超过 10%。

在实验中，要使形成的矿物之间或矿物与熔体之间达到真正平衡是困难的，一般仅达到亚稳平衡。实验中加入水可保证较快速达到平衡。

在某些情况下，为了研究微量元素在熔体与流体间的分配，可在水存在情况下合成硅酸盐等矿物，并加入微量元素，这对研究岩浆晚期演化有特殊意义（Cullers et al.，1970，1973）。

为了检验合成实验的合理性，每次实验必须附以反平衡和再平衡实验。

三、影响分配系数的因素

根据分配系数的概念，体系的总成分、温度、压力都不同程度地影响分配系数值。

1. 体系总成分的影响

将目前文献中不同成分体系中同一矿物的分配系数加以比较，可清楚看出，酸性或中酸性体系中的分配系数明显高于基性或中基性。例如，斜长石、石榴子石在酸性岩体系中分配系数大约为基性或中性岩体系的两倍，石榴子石的轻稀土元素分配系数增加了10倍。目前，许多学者认为硅酸盐熔体的结构是影响微量元素分配系数的关键因素，而熔体结构决定于熔体成分。Watson（1977）认为，Si：O分子比率是硅酸盐熔体结构特征的指示剂，它决定熔体中桥氧与非桥氧阴离子的比例和Si—O网格的聚合作用程度。Nicholls等（1980）关于安山质和玄武质体系中稀土元素分配系数实验中Si：O比大致分别为0.31和0.36。在1 220—1 420℃范围，安山质体系中石榴子石对镱的分配系数比玄武岩中高1.5—2倍。在不混溶的基性和酸性熔体中，铯、钡、锶、镧、钐、镝、镥、铬、钛、钽、锆、磷的分配实验表明（Watson，1976；Ryerson et al.，1978），分配在酸性熔体中的铯是基性熔体的三倍，而其他元素分配在基性熔体中的比酸性熔体高（Ba、Sr为1.5倍，除P外其他元素为2.3—4.3倍），P强烈进入基性熔体（为10—15倍），当无P时，进入基性熔体的稀土元素将减少三分之二。

CaO、MgO和FeO含量增加可使熔体聚合度降低，导致分配系数值降低。

关于亨利定律适用的浓度范围的各种实验研究，也是体系成分对分配系数影响的实例。

矿物系列中微量元素分配的系数研究是成分对分配系数影响的又一实例，例如，斜长石牌号越小，对铕的分配系数越大，以碱性长石为最高，其他稀土元素则影响不大（图2.6）。在镁铝榴石 铁铝榴石-钙铝榴石系列中，三价稀土离子进入到八次配位位置的控制因素，可用$D_{RE}^{石榴子石-熔体}$与占据八次配位位置的镁、铁、钙原子之间相关关系表示。例如，石榴子石对钐的分配系数取决于钙铝榴石的含量，重稀土元素优先进入富含镁铝榴石和铁铝榴石的石榴石族结构中。

熔体中挥发分的种类和含量对分配系数也有明显影响。水的存在使硅酸盐熔体中SiO_4四面体聚合作用程度降低，因此，水含量增加导致分配系数降低。在岩浆条件下，许多微量元素，如稀土，可与氯化物形成络合物，使稀土元素在气相/熔体之间分配系数随氯化物摩尔浓度增加而增加。例如，实验证明三价稀土元素在水蒸汽相和恒定成分熔体之间分配是含水相中氯化物浓度立方的函数；三价稀土元素在熔体相和恒定成分的气相

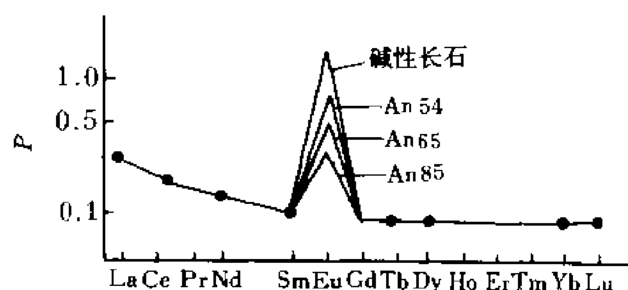


图 2.6 不同成分斜长石对稀土元素分配系数

之间分配是熔体中 OH 摩尔浓度立方的函数（Flynn et al.，1978)。

不同挥发分对分配系数的影响程度不同，就稀土元素而言，氯化物体系的分配系数比氯化物低两个数量级，不同挥发分对稀土元素的亲合能力顺序为：$CO_3^{2-} \geqslant F^- \geqslant O^{2-} \gg OH^-$ (H_2O) $\sim Cl^-$。

2. 温度的影响

由能斯特定律可导出，当热焓变化 ΔH 可视为常数时，分配系数值与体系温度的倒数成线性关系。由此可用实验方法获得不同温度条件下的分配系数，用线性回归得出分配系数与温度的定量关系式，这是微量元素地质温度计的理论基础，详见本书第三章第四节。

3. 压力的影响

压力对分配系数的影响是伴随对地幔乃至地核压力及成分状态的实验进行的。例如，在相当于上地幔压力条件下，稀土在富水的蒸汽和石榴子石、单斜辉石、斜方辉石、橄榄石之间的分配系数为 1—200，分配系数随压力（P_{H_2O}）增加而迅速增加（图 2.7)。压力和温度对分配系数的影响趋于相互抵消，即温度和压力对分配系数的影响是相反的。

由于离子半径的明显差异，压力对不同微量元素分配系数的影响是不同的。对稀土元素来说，低压条件下从硅酸盐熔体中分出的富碳酸盐流体中，重稀土元素比轻稀土元素配合物稳定。但在地幔压力下（例如 5—20kbar)，与熔体平衡的富 CO_2 和 H_2O 的流体中，轻稀土元素比重稀土元素更易溶解。刘从强等（1992）发现，玄武岩中巨晶石榴石、辉石的稀土元素分配系数随压力增加明显向重稀土元素方向移动，即重稀土元素分配系数增长高于轻稀土元素。

在低压条件下，稀土在富 H_2O 流体中的溶解度比硅酸盐熔体低，当流体上升到浅部时，稀上大部分回到硅酸盐熔体中，使富 H_2O 流体相中稀土元素浓度降低。

由上述可见，从一个大气压的实验或天然的浅层的斑晶/基质法测定的分配系数，从理论上讲不能用于晶体分离或熔融过程的地球化学模型，应按所模拟的地质环境是上地壳、下地壳或上地幔而采用不同的分配系数。

综上所述，分配系数是一个较复杂的问题，温度、压力、体系成分都对其有不同程

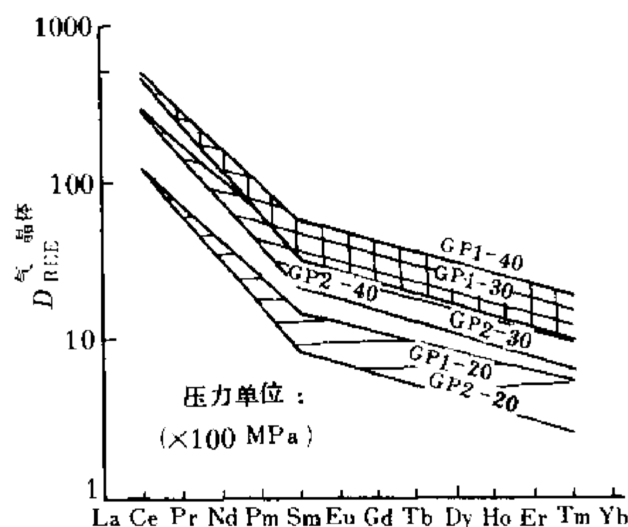


图 2.7 石榴石橄榄岩中分配系数与压力的关系

度的影响，在用分配系数讨论具体地球化学问题时，只能近似地将它看作为常数。由于体系成分对分配系数的影响，在选用分配系数时应尽量选择与所研究的岩石（体系）成分相近的体系的分配系数值。

为便于应用，附表 7.1—6，8.1—10 给出了不同体系中常见矿物的分配系数值，它们的测定误差往往较大，不同作者给出的数值差别较大，故表中常给出数值范围或中值。

第四节　岩浆形成和演化过程的微量元素地球化学模型

岩浆岩在地壳形成、演化及各种矿产形成中都起着重要作用，因此，岩浆岩的形成和演化是岩石学和近代地球化学研究中最“热门”的课题之一。岩浆是一个物理化学的体系，由上述分配系数的研究可以看出，在岩浆形成及演化过程中，微量元素组分如不强烈地富集于结晶相中，就以“不相容”元素进入熔体。于是，微量元素浓度在由固相转变成岩浆（部分熔融）或岩浆结晶作用过程中就会发生数量级的变化，根据这种变化特点，通过已知的分配系数就可建立描述岩浆过程的微量元素定量模型。这些定量模型是地球化学向定量发展的重要组成部分，也是近代地球化学“成熟”的重要标志之一。在岩浆系统中，最主要的有三类模型：一是由固相形成岩浆的部分熔融模型；二是由岩浆形成固相的结晶作用模型；三是不同成分的源岩混合部分熔融或不同成分的岩浆混合形成新岩浆的混合作用模型。

一、部分熔融模型

自然界发生的熔融作用多是部分熔融过程，这种过程有两种极端情况：一是平衡部分熔融或批式熔融(Equilibrium fusion 或 Betch melting)，另一种是分离熔融(Fractional

melting 或 Fractional fusion)。前者是在整个熔融过程中，微量元素在固相与熔体之间一直保持平衡，直到有足够的熔体聚集从熔融带移出。后者是在熔融发生时，从固相中连续地移出所形成的熔体。除此极端情况外，还有收集熔融（Collection melting)，是指连续地从残余固相中产生熔体，而后这些熔体聚集在一个单一的完全混合的岩浆房内。还有带状熔融（Zone melting)，指源区岩石从下部被加热，在底部产生熔融，而后向顶部逐渐加热熔融的过程。

在实际应用过程中，最常用的是平衡部分熔融模型。它又分实比熔融（Modal melting）和非实比熔融，前者指按源岩中实际矿物比例进行熔融，整个熔融过程中残余固相中矿物的含量比例保持不变。非实比熔融则指不按源岩实际矿物比例熔融，在不同熔融阶段，残余固相的比例是变化的。

在平衡部分熔融过程中，一微量元素 i 在固相和液相中的浓度可由质量平衡关系获得：

$$C_0^i = FC_L^i + (1-F)\ C_S^i \tag{2.17}$$

式中 F 是熔体比例，C_0^i 是元素 i 在初始固相母体物质中的浓度，C_L^i 是元素 i 在熔体中的浓度，C_S^i 是元素 i 在熔融后残余固相中的浓度。部分熔融也可以看作是微量元素在固相和熔体相之间的分配过程，可以用总分配系数 D^i 表示，则有

$$D^i = \frac{C_S^i}{C_L^i} = \sum_\alpha X^\alpha K^{\alpha/L} = X^\alpha K_i^{\alpha/L} + X^\beta K_i^{\beta/L} + X^\gamma K_i^{\gamma/L} + \cdots \tag{2.18}$$

此式表明元素 i 在部分熔融过程中的总分配系数等于组成残余固相各矿物组分对元素 i 分配系数的加权和，式中 X 为各矿物相（α，β，γ…）在残余固相中的含量，K 为其对元素 i 的分配系数，将（2.18）式带入（2.17）式，整理后即得

$$\frac{C_L^i}{C_0^i} = \frac{1}{D\ (1-F)\ +F} \tag{2.19}$$

这是常见的实比平衡部分熔融模型。对于非实比熔融则有：

$$P = \sum_\alpha P^\alpha K^{\alpha/L} = P^\alpha K_i^{\alpha/L} + P^\beta K_i^{\beta/L} + P^\gamma K_i^{\gamma/L} + \cdots \tag{2.20}$$

式中 $P^{\alpha,\beta,\gamma}$ 为每个矿物相提供给熔体的份数，这种情况下的部分熔融表达式为：

$$\frac{C_L^i}{C_0^i} = \frac{1}{D+F\ (1-P)} \tag{2.21}$$

(2.19) 和 (2.21) 式表明，部分熔融过程中元素 i 在熔体中的浓度依赖于初始浓度 (C_0^i) 和总分配系数 (D^i) 和部分熔融程度 (F)，图 2.8 给出了它们之间的关系。可以看出，对任何一个给定程度的部分熔融，元素 i 的最大富集作用不能超过 $D^i=0$ 的曲线所限定的范围。

根据质量平衡方程，在部分熔融后残余固相中微量元素 i 的浓度 C_{RS}^i 可表示为：

$$C_{RS}^i = \frac{C_{0S}^i}{1-F}\left(\frac{D_0-FP}{D_0+F\ (1-P)}\right) \tag{2.22}$$

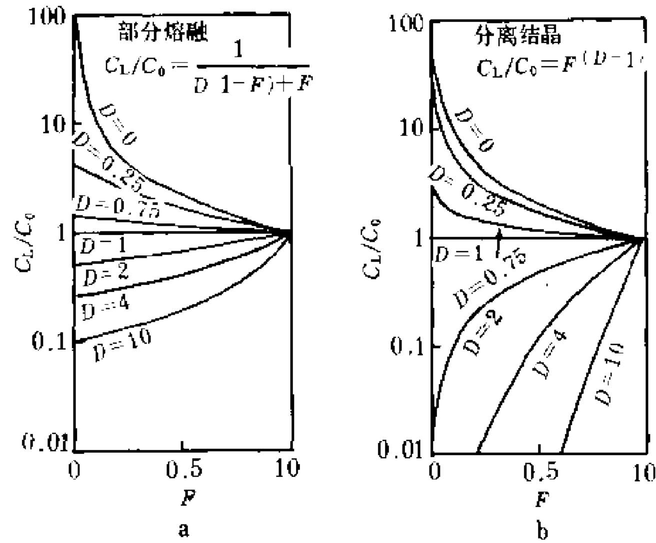


图 2.8 部分熔融（a）和分离结晶（b）作用过程中微量元素浓度与部分熔融程度（F）、结晶程度（F）和总分配系数（D）的关系

或用残余固相中的总分配系数 D^i_{RS}，可有表达式为：

$$C^i_L=\frac{C^i_{0S}}{D^i_{RS}+F\ (1-D^i_{RS})} \tag{2.23}$$

式中

$$D^i_{RS}=\sum_{\alpha}D^{\alpha/L}X_{RS\alpha} \tag{2.24}$$

式中 $X_{RS\alpha}$为残留相中矿物α所占比例。当一个矿物相在部分熔融时消失掉后，它不再对液相成分起作用。（2.23）式在以残留相作为源岩的部分熔融模型中常常被应用，例如，“A”型花岗岩的一种可能的成因模型就是以“I”型花岗岩形成后的残余相部分熔融形成的。

二、分离熔融模型

在自然界熔融过程中，多数情况是达不到无限小量的熔体从固相中移出的。对于极限情况，分离熔融的表达式为：

$$\frac{C^i_L}{C^i_0}=\frac{1}{D^i}\ (1-\frac{PF}{D^i})^{(\frac{1}{P}-1)} \tag{2.25}$$

对于实比熔融上式变为：

$$\frac{C^i_L}{C^i_0}=\frac{1}{D^i}\ (1-F)^{(\frac{1}{D^i}-1)} \tag{2.26}$$

式中各符号的意义与（2.18）、（2.21）式相同。

所有上述模型均是假定元素的分配系数在熔融过程中保持不变而导出的，实际过程中分配系数随温度（T），压力（P）和体系成分而变化，Shaw（1970）、Hertogen 和 Gijbels

(1976) 分别给出了考虑这些因素的不同表达式，但由于这些表达式需要了解相平衡以及分配系数与 T、P 及体系成分的函数关系，而有关这方面的实验材料是很少的，因此，在实际应用中，(2.19) 式和 (2.21) 式是常用的。

三、结晶作用模型

在一岩浆房中矿物从岩浆中晶出过程有以下几种情况：

1) 矿物与熔体不断再平衡，形成无环带晶体，这是平衡结晶作用。用于描述平衡部分熔融（或批式部分熔融）的方程式（2.21，2.22）也适用于描述结晶作用。

2) 分离结晶作用：矿物和熔体之间只具有表面平衡。这种平衡包括两种情况，一是微量元素结晶体中扩散比熔体中慢得多，或者矿物不断地从熔体中晶出，二是微量元素在熔体中的扩散比晶体中慢得多。

在实际过程中，大多数情况是微量元素在矿物晶体中扩散很慢，或者是矿物不断地从熔体中通过沉淀被移出，以此来达到矿物表面与熔体的平衡。这种表面平衡可以用瑞利 (Rayleigh，1896) 所发展的描述蒸馏过程的模型来建立定量模型。瑞利分离作用描述的是溶液中晶体的生长。这种规律首先由 Neuman (1948)、Hollande 和 Kulp (1949)、Neuman 等 (1954) 应用于岩浆分离过程，Greenland (1970)、Albarede 和 Bottingar (1972) 又进行了修正。根据 Greenland (1970) 所修正的方程，在岩浆分离结晶作用过程中微量元素 i 的行为可用下式描述：

$$C_L^i = C_{0,L}^i F^{D^i-1} \tag{2.27}$$

这就是我们常说的分离结晶作用方程，或瑞利分离定律的数学表达式。式中 C_L^i 为微量元素 i 在熔体中的浓度，$C_{0,L}^i$ 为微量元素 i 在原始熔体中的浓度，F 为原始熔体分离结晶作用后剩余的部分（或称为结晶度，固结程度），D^i 为元素 i 在结晶相与熔体之间的总分配系数，它由下式计算：

$$D^i = X_\alpha K_i^{\alpha/L} + X_\beta K_i^{\beta/L} + \cdots \tag{2.28}$$

式中 X_α 为结晶相中 α 矿物的百分含量，$K^{\alpha/L}$ 为矿物 α 对 i 元素的分配系数。

根据上述瑞利分离定律，在岩浆结晶作用过程中，任一时间时微量元素 i 在熔体中的浓度可用 2.27 式描述。以 C_L^i 对 F 在不同的 D^i 值时作图（图 2.8），当总分配系数 $D^i \approx 0$ 时，即微量元素 i 在分离结晶作用过程中几乎全部保留在残余熔体中而不进入结晶相时，这时它在残余熔体中的浓度 C_L^i 可用下式描述：

$$C_L^i = C_{0,L}^i F^{-1} = \frac{C_{0,L}^i}{F} \tag{2.29}$$

即其浓度与结晶度的倒数成正比，这就给出了微量元素 i 在分离结晶作用过程中的浓度上限值，也就是说，如果一岩体是由岩浆经分离结晶作用而形成，其微量元素浓度不可能超过原始岩浆中微量元素浓度与结晶度的比值。这是考虑某一岩体形成机制的重要依据。

例如 Wager 和 Mitchell (1951) 曾对斯卡尔嘎德层状侵入体不同相中微量元素分布

进行了详细研究，从最早期的辉长苦橄岩和钙长辉长岩到最晚期的花斑岩，微量元素呈有规律的变化。该侵入岩体的冷却边的成分被作为原始岩浆成分，侵入体中不同岩石成分中微量元素含量如表 2.5。将各岩石中微量元素与原始岩浆进行对比，并按岩石在岩体中所占比例作图，可见微量元素的富集趋势与理论曲线非常相似，表明斯卡尔嘎德侵入体中的各种岩石是经不同程度的分离结晶作用而成的。

表 2.5　斯卡尔嘎德侵入体分异物中微量元素含量（10^{-6}）

元素	原始岩浆	辉长苦橄岩和钙长辉长岩（最早期）	橄榄辉长岩	无橄榄辉长岩	铁辉长岩	钙铁辉石花斑岩		花斑岩（最晚期）
Rb	—	—	—	—	—	—	30	200
Ba	40	25	25	45	50	150	450	1 700
Sr	300	200	700	450	700	450	500	300
La	—	—	—	—	—	—	25	150
Y	—	—	—	—	—	125	175	200
Zr	40	40	35	25	20	100	500	700
Sc	15	7	20	15	10	—	—	—
Cu	130	70	80	175	400	200	500	20
Co	50	80	55	40	40	5	10	4
Ni	200	600	135	40	—	—	5	5
Li	3	3	2	3	3	15	25	12
V	150	170	225	400	15	—	—	12
Cr	300	700	175	—	—	—	—	3
Ga	15	12	23	15	20	20	40	30
岩石占比例（%）		65	14	10	7.5	2.5	0.5	0.5

对于分离结晶作用时所晶出的固相中的微量元素平均浓度 C_S^i，可用下式计算：

$$\overline{C_S^i}=\frac{C_0^i-FC_L^i}{1-F} \tag{2.30}$$

对于瞬时固相中的微量元素浓度，根据分配系数定义，也可表示为：

$$C_S^i=D^iC_{0\cdot L}^i\cdot F^{D^i-1} \tag{2.31}$$

而式（2.31）也可写为：

$$\overline{C_S^i}=C_{0\cdot L}^i\frac{1-F^{D^i}}{1-F} \tag{2.32}$$

可以看出 C_L^i 或 C_S^i 与 F 之间中呈对数线性关系（式 2.27、2.31、2.32），

除上述最简单的情况外，还有一些较复杂的情况，例如，多系列的分离结晶作用。这种情况是有一些连续的矿物集合体被包括在分离结晶作用过程中，对于每一组矿物集合体，假定总分配系数 D_n^i 为常数，那么，在第 n 步分离结晶作用过程的液体中微量元素 i 的浓度为：

$$C^i_L = C^i_{0,L} F_1^{D^i_1 - D^i_2} F_2^{D^i_2 - D^i_3} \cdots F_n^{D^i_n - 1} \tag{2.33}$$

式中 F_1、F_2…为每一步结束时的结晶程度，D^i_1、D^i_2…为每一步时的总分配系数。

对于在分离结晶作用时同时有流体相溢出的分离结晶作用，由于流体相（汽相或液体）在固体中的溶解度比在岩浆中低得多，因而分离结晶作用就导致了一个独立的相向上逃逸。由于一些元素的挥发性高于它们在流体相中的溶解度，例如K，或形成配合物，如Zn、Mn，使得它们富集在这些相中。在这种情况下，一元素在岩浆和流体之间的分离可以用流体/岩浆的分配系数，元素在岩浆中的浓度服从瑞利定律，其总分配系数 D^i 为：

$$D^i = D^i_{S/L} + \sum_f D^i_{f/L} \cdot G_f \tag{2.34}$$

式中 $D^i_{S/L}$为 i 元素的固/液分配系数，$D^i_{f/L}$为 i 元素在流体成分和岩浆之间的分配系数，G_f 为岩浆中流体成分 f 的溶解度，可视为常数。Holland（1972）给出了花岗质熔体中某些元素的流体/液体分配系数。

对于在一个对流的岩浆房中的分离结晶作用，在岩浆房壁附近，岩浆可形成一粘性的边界层，通过这个边界层，微量元素的分布受扩散的控制。在这种情况下，微量元素的分布可用有效分配系数描述：

$$D^i = \frac{D^i}{D^i + (1-D^i)\ \exp\ (-R_S\delta/J^i_L)} \tag{2.35}$$

式中 D^i 为平衡分配系数，R_S 为晶体生长速度，J^i_L 为微量元素 i 在岩浆中的扩散系数，δ 为厚度，在这个厚度以外，元素 i 的浓度为常数，近似等于 C^i_L。

如果取斜长石在橄榄玄武岩浆中的生长速度在 1 160℃时为 $5\times10^{-9}cm^2/s$，Sr 在这种熔体中的扩散速度为 $10^{-8}cm^2/s$，则

$$J^{Sr}_L / R_{斜长石} \approx 2$$

这个值对于微量元素是近于平衡的，当 δ=1cm 时，$D^{Sr}_{斜长石}=2$，则有效分配系数

$$D'^{\,Sr}_{斜长石} = 1.5$$

然而 D 值是变化的，因而难以测定，而且生长速度和扩散系数是强烈地受温度和成分的控制。

在分离结晶的堆积体中常常圈闭了一些晶体间的岩浆流体，在分析堆积体中的微量元素浓度时应考虑这种情况，这种分配系数可表示为：

$$(D^i) = D^i a + (1-a) \tag{2.36}$$

式中 D^i 为固相总分配系数，$1-a$=堆积体中所圈闭的流体的重量百分数。

对于岩浆房中分离结晶作用，在物理作用方面应考虑扩散对平衡作用的影响和对流体和堆积体的作用。根据年代学和热流的计算，一个岩浆房的分异时间尺度为 0.5×10^6—1×10^6a，在 1 100℃时一个晶体中典型扩散系数为 10^{-11}—$10^{-13}cm^2/s$，在固相中的特征迁移距离 $\sqrt{Dt}$ 为 1—10cm。

一个岩浆房的大小为几立方公里（根据火山所喷出的熔岩的体积计算或直接测量侵

入体的大小)。岩浆的典型粘度为 10^7Pa·s，这种岩浆是对流的，由于液体中的扩散系数很大，为 $10^{-7}cm^2/s$，因此岩浆液体是均匀的。这样的条件是符合瑞利分馏定律的。另一方面，在一个独立的晶体的范围，扩散距离的计算表明，在玄武岩中结晶的固相与液相是平衡的，在基性堆积体中也很少有带状晶体，但在花岗岩中，则可发现分带（甚至对微量元素)。在这种情况下，酸性岩浆与总固相是不平衡的。

Neuman 等 (1954) 讨论了对流对岩浆液体的影响，一些结晶的矿物在岩浆中可以发生再分布、再吸收，甚至可产生反应关系。这可使富集在固相中的元素发生局部变化。然而对于大的侵入体，由于有等温的分布，使得再吸收作用影响减小。

四、混合模型

部分熔融作用和分离结晶作用是描述岩浆岩形成和演化过程最基本模型。目前对于描述岩浆岩形成和演化过程更多地采用了混合模型，混合是部分熔融和分离结晶相反的作用，是两个（或两个以上）不同的母体源经过混合作用形成均一的岩石，因此，一般是二元（两种母体物质或两个岩浆源）混合模型，近年来也发展了多元混合模型。混合模型的普遍表达式为：

$$AX+BXY+CY+D=0 \tag{2.37}$$

这是双曲线方程，式中 X、Y 是沿横坐标和纵坐标的普遍变量，X_i、Y_i 为数据 i 的坐标（元素、同位素或它们的比值)；a_i 是 Y_i 变量中的分母（如果 $a_i=1$，则 Y 为元素)；b_i 为 X_i 变量的分母（如果 $b_i=1$，则 X_i 为元素)。A、B、C、D 为 X，Y 变化的参数，γ 为相对于系数 B 的比值，它代表了双曲线的曲率范围。A、B、C、D 是投影类型（比值成元素）的函数，例如：比值-比值图：可以用元素比值，如 K/Rb-Ba/Sr，也可以用同位素比值，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$。在用比值-比值作图时，参数 $ABCD$ 的表达式如下：

$$\left.\begin{aligned}
A &= a_2b_1Y_2 - a_1b_2Y_1 \\
B &= a_1b_2 - a_2b_1 \\
C &= a_2b_1X_1 - a_1b_2X_2 \\
D &= a_1b_2X_2Y_1 - a_2b_1X_1Y_2 \\
\gamma &= \frac{a_1b_2}{a_2b_1}
\end{aligned}\right\} \tag{2.38}$$

双曲线的曲率由系数 B 控制，γ 是曲线上两点之间曲率范围和总曲率的函数，当 $\gamma=1$ 时，双曲线为一直线（即为元素-元素作图)，当 γ 值逐渐大于或小于 1 时，双曲线形态变得越明显（图 2.9)。

比值-元素图：当纵坐标为元素，横坐标为比值时（如 K/Rb-Sr，$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr)，$b=1$，上述参数为

$$\left.\begin{aligned}
&A = a_2Y_2 - a_1Y_1, B = a_1 - a_2, b = 1 \\
&C = a_2X_1 - a_1X_2, \gamma = \frac{a_1}{a_2} \\
&D = a_1X_2Y_1 - a_2X_1Y_2
\end{aligned}\right\} \tag{2.39}$$

这仍是双曲线方程，端元组分的元素浓度或比值的最大值和最小值可根据在不同投影上的截距和渐近线来决定。

元素-元素图：这是混合模型的最简单形式，$a=b=1$，$\gamma=1$，模型图为一直线，

$$A=Y_2-Y_1, B=0, C=X_1-X_2, D=X_2Y_1-X_1Y_2$$

如果直接用两个源的原始浓度表示，则可写为：

$$C_M^i=C_1^i\alpha+C_2^i(1-\alpha) \quad (2.40)$$

式中 C_M^i 是混合产物中微量元素 i 的浓度，C_1^i 和 C_2^i 分别为母源 1 和 2 中 i 原始浓度，α 为两个源的混合比例。

在实际过程中可能存在在岩浆分离结晶作用之前或之后发生混合作用，如果混合作用发生在分离结晶作用之前，则可以下式描述：

$$C_M=[C_{0,1}^i\alpha+C_c^i(1-\alpha)]F^{i-1} \quad (2.41)$$

如果在岩浆分离结晶后混合，则表达式为：

$$C_M^i=C_{0,1}^iF^{i-1}\alpha+(1-\alpha)C_c^i \quad (2.42)$$

在天然过程中，"单纯"的部分熔融或分离结晶作用是很少见的，最为多见的是混合作用。因此，研究混合作用的特点，如两个源混合比例（α），混合源成分特点（元素浓度或同位素组成）以及混合过程的鉴别（见本章第五、七节）是微量元素和同位素地球化学的重要研究内容之一。

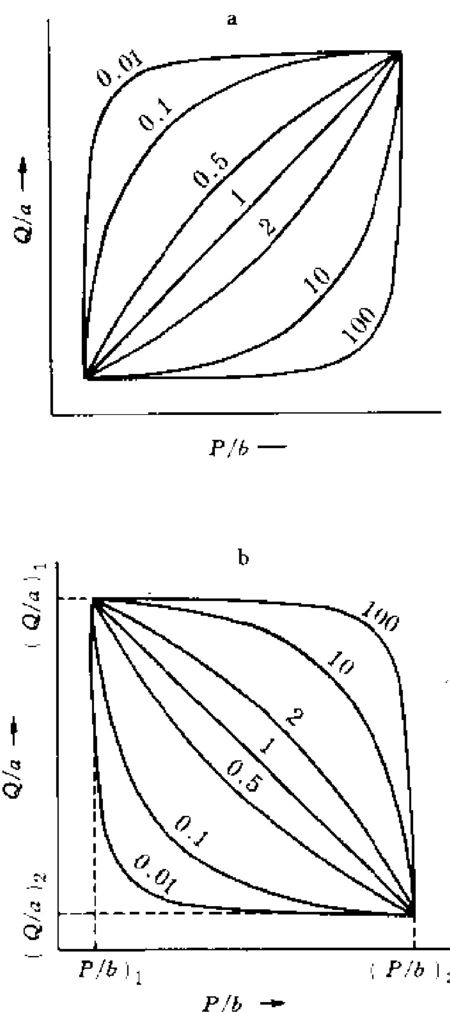


图 2.9 混合作用过程的成分变异图

Q/a、P/b 为元素或同位素比值；曲线上数字为 γ 值；a、b 显示了对于端元 1 和 2 的不同位置

五、围岩混染和分离结晶联合作用的模型

DePaolo 等（1981）提出了描述岩浆演化过程中围岩混染和分离结晶联合作用的模型（简称 AFC）。图 2.10 是在一岩浆房中这两种作用联合作用的图解，图中 $\dot{M}_a$、$\dot{M}_c$ 分别为单位时间内混染和分离结晶速率，M_m 为岩浆的质量，C_a、C_m 分别为微量元素在围岩和岩浆中的浓度，D 为该元素的总分配系数，γ 为混染速率与结晶速率的比值，$\gamma=\frac{\dot{M}_a}{\dot{M}_c}$。

微量元素浓度在岩浆中的瞬间变化可表示为：

$$\frac{d\mu}{dt}=\dot{M}_aC_a-\dot{M}_cDC_m=C_m\frac{dM_m}{dt}+M_m^d\frac{C_m}{dt} \quad (2.43)$$

整理上式可得：

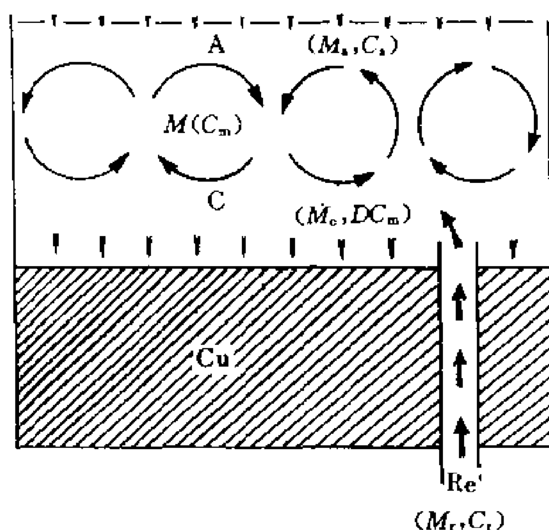


图 2.10 岩浆岩的同化、混染和结晶分异作用

A. 混染；C. 结晶；Cu. 堆积；Re. 补给

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{\dot{M}_a}{M_m}(C_a-C_m)-\frac{\dot{M}_c}{M_m}(D-1)C_m \tag{2.44}$$

当 $\dot{M}_a=\dot{M}_c$ 时（即混染和结晶速率相等时），上式简化为：

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{\dot{M}_a}{M_m}(C_a-DC_m) \tag{2.45}$$

设 D、C_a 为常数，对上式积分后为：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=\frac{C_a}{DC_m^0}\left[1-\exp\left(-D\frac{M_a}{M_m}\right)\right]+\exp\left(-D\frac{M_a}{M_m}\right) \tag{2.46}$$

式中 C_m^0 为元素在岩浆中的初始浓度，M_a 是混染物质总量，$M_a=\int_0^t \dot{M}_a dJ$，在自然界中，多数情况是 $\dot{M}_a\neq\dot{M}_c$，引入参数 Z 和 F，$Z=\frac{r+D-1}{r-1}$，$F=\frac{M_m}{M_m^0}$，F 表示残留岩浆的相对量，则（2.45）式可写为：

$$\frac{dC_m}{d\ln F}=\frac{\gamma}{\gamma-1}C_a-ZC_m \tag{2.47}$$

将此式积分可得到：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=F^{-Z}+\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{C_a}{ZC_m^0}(1-F^{-Z}) \tag{2.48}$$

上式是围岩混染和分离结晶联合作用模型的常用表达式，图 2.11 给出了这种模型中微量元素在不同 D 值时元素浓度与残余熔体量的关系（$\gamma=0.2$），图中虚数为单一分离结晶作用模型。

当总分配系数 $D\ll1$ 时，公式 2.47 可简化为：

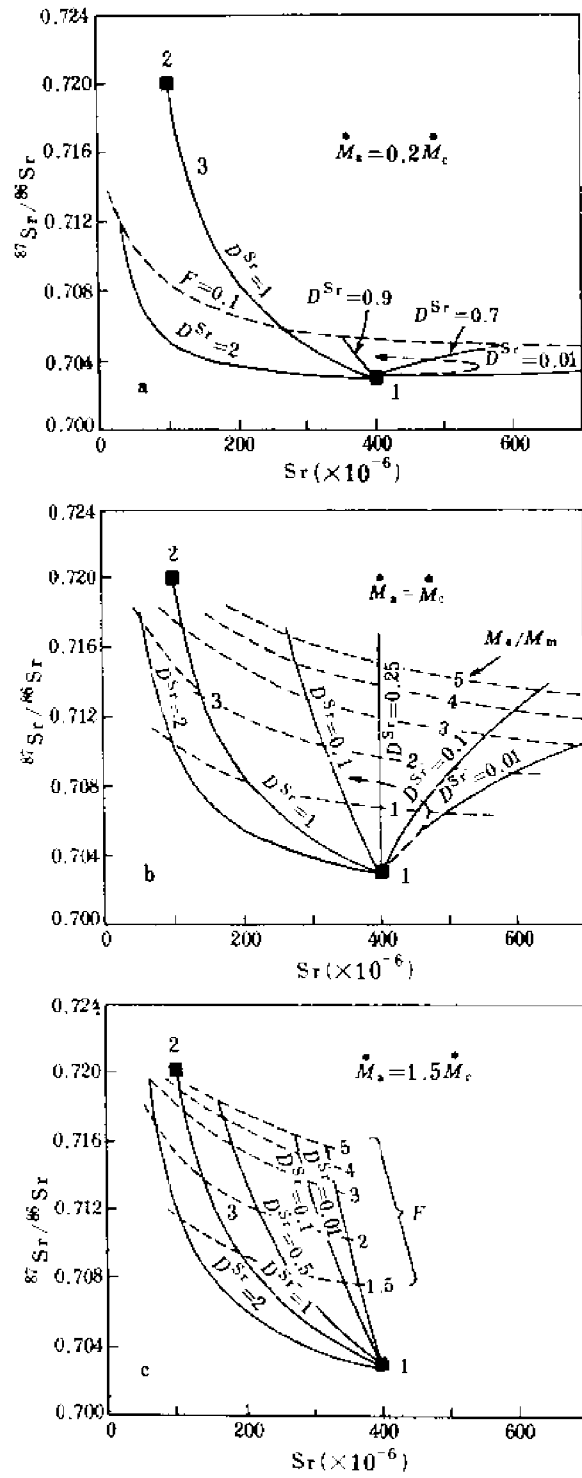


图 2.11　AFC 模型中同位素比值和微量元素浓度的变化关系

1. 原始岩浆；2. 围岩；3. 简单混合

$$\frac{C_m}{C_m^0}=1+\frac{M_a C_a}{M_m C_m^0} \tag{2.49}$$

而当 $D\gg1$ 时，则公式 2.47 变为 $C_m\approx C_a/D$；而适于更普遍形式的 2.48 式，当 $D\ll1$ 时为：

$$\frac{C_m}{C_m^0}=F^{-1}\ [1-\frac{C_a}{C_m^0}\frac{\gamma}{\gamma-1}] \tag{2.50}$$

当 $\gamma=0$ 时，则为单一的分离结晶作用模型，即没有发生混染作用，是分离结晶作用最简单的形式：$C_m=C_m^0F^{-1}$，当 $\gamma\rightarrow\infty$ 时则为简单的二元（围岩与岩浆）混合模型，它相当于没有分离结晶作用发生。可见，$\gamma=0$ 和 $\gamma\rightarrow\infty$ 是分离结晶围岩混染模式（AFC 模型）的极限情况。

同位素比值在上述模型中的变化可用类似的表达式，当 $\gamma=1$ 时

$$\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_m^0}{\varepsilon_a-\varepsilon_m^0}=1-\frac{C_m^0}{C_m}\exp\ (-D\frac{M_a}{M_m}) \tag{2.51}$$

当 $\gamma\neq1$ 时

$$\varepsilon_m=\frac{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{C_a}{Z}\ (1-F^{-Z})\ \varepsilon_a+C_m^0F^{-Z}\varepsilon_m^0}{\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{C_a}{Z}\ (1-F^{-Z})\ +C_m^0F^{-Z}} \tag{2.52}$$

式中 ε_m 和 ε_a 分别为岩浆和围岩中某同位素（如 Sr、Nd、Rb、Hf 等）的比值，其他符号意义同前。在上述情况下，分离结晶相保持了与岩浆相同的同位素比值。对于轻同位素（如氧、氢），结晶相与岩浆之间的同位素比值可能发生变化，$\Delta=\delta_{结晶相}-\delta_{岩浆}$，与上述类似，也同样可从 $\gamma=1$ 和 $\gamma\neq1$ 分别进行讨论，本书不予详细介绍。图 2.11 分别为 $\dot{M}_a=\dot{M}_c$ 和 $\dot{M}_a\neq\dot{M}_c$ 情况下的 AFC 模型中同位素比值和微量元素浓度的变化关系。

六、分离部分熔融和结晶作用的联合模型

上面介绍的均是单一的或以某一种作用为主的模型，1989 年 Wetzel 等提出了综合考虑分离部分熔融和结晶作用的模型（EPMC），其过程如图 2.12。图下部的圆圈代表由部分熔融所形成的岩浆岩区，$C^S(0)$代表发生部分熔融的岩石中微量元素浓度，$C^P(t)$为部分熔融产物中微量元素浓度，此时残余的岩石与未发生部分熔融时岩石的体积比为 $F^S(t)$，W^S为岩石熔融后进入岩浆房的量。图上部为岩浆房，$C^l(0)$和$C^l(t)$分别代表结晶作用开始时残余熔体与初始熔体之比为$F^l(t)$时的熔体中微量元素浓度，W 为熔体的结晶量，$C(t)$为熔体晶出固相中的微量元素浓度。假设 W^S 和 W 均为常数，岩浆房的岩浆补给率 $\rho=W^S/W$。部分熔融和结晶作用的固/液总分配系数为 D，对于分离结晶和部分熔融的计时可假设一级过程为：

$$F^l\ (t)=1-K^lt$$
$$F^S\ (t)=1-K^St$$

式中 K^{l} 和 K^{S} 为常数，分别为部分熔融和分离结晶的时间率的系数，消去 t 可得到：

$$F^{S}(t)=1-K\left[1-F^{l}(t)\right] \tag{2.53}$$

式中 $K=\frac{K^{S}}{K^{l}}$，则 $\frac{\mathrm{d}\ln F^{l}(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\dot{F}^{l}(t)}{F^{l}(t)}$

对于总分配系数 D 有如下关系：

$$Z=\frac{\rho+D-1}{\rho-1} \tag{2.54}$$

当 $K\neq1$ 时，由分离部分熔融和结晶共同作用所形成的岩石中微量元素浓度可用下式描述：

$$C^{l}(t)=\frac{1}{F^{l}(t)^{Z}}\frac{\rho}{\rho-1}\frac{C^{s}(0)}{D}\int_{0}^{t}\left\{\frac{\dot{F}^{l}(t)}{F^{l}(t)}F^{l}(\tau)^{Z}\times\left[1-K\left(1-F^{l}(\tau)\right)\right]\right\}\cdot\mathrm{d}\tau+C^{l}(0) \tag{2.55}$$

当 $K=1$ 时（即 $K^{S}=K^{l}$），则可得下式：

$$\frac{C^{l}(t)}{C(0)}=F^{l}(t)^{-Z}+\frac{\rho}{\rho-1}\frac{C^{S}(0)}{D\cdot\left(Z-\frac{D-1}{D}\right)}\times\frac{l}{C^{l}(0)}\left[F^{l}(t)^{-(D-1)/D}-F^{l}(t)^{-Z}\right] \tag{2.56}$$

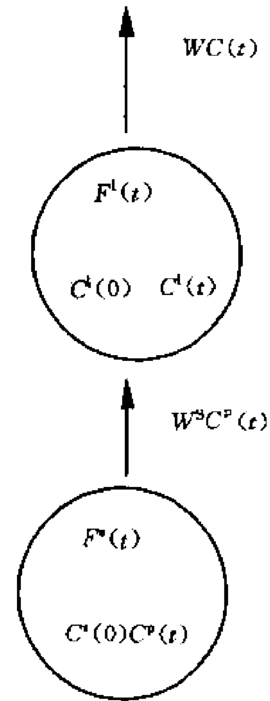


图 2.12 分离部分熔融-分离结晶作用过程微量元素变化

对于岩浆房中不同程度的岩浆补给率 ρ 以及不同结晶和部分熔融速率（K），不同总分配系数 D 的条件，由分离部分熔融和结晶共同作用所形成的岩石中微量元素浓度与 F^{l}（残余熔体与初始熔体体积比）的关系绘于图 2.13 中。很明显，当 $\rho=0$ 时，则为单一的分离结晶作用；当与岩浆演化时间相比较，岩浆的形成时间较长时，$C^{0}(t)$ 可视为常数，这时方程（2.56）可转换为 Depaolo（1981）所描述的围岩混染和分离结晶作用模型（AFC 模型）。

应该指出的是，上面所提到的各种模型均是指的平衡状态。在实际过程中则往往是不平衡的，因此，研究不平衡状态下部分熔融或分离结晶作用模型是现代微量元素地球化学的重要研究内容之一。

平衡主要受控于微量元素的扩散系数、被熔融矿物的颗粒大小和岩浆形成的速率。许多学者测定了微量元素在矿物和熔体间的扩散系数，扩散系数明显受压力和成分的控制。例如，在 1 200℃时，在硅酸盐熔体中扩散系数典型数值为 $10^{-7}\mathrm{cm}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$和 $10^{-12}\mathrm{cm}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。对于一个 0.7—1cm 的矿物颗粒，在熔体和晶体间达到平衡需 400—4×10^{4}a。在 1 000℃时 K 和 Rb 在正长石，Sr 在金云母（颗粒径 1cm）中达到平衡需 1×10^{3}a。在一般情况下（扩散系数为 $10^{-12}\mathrm{cm}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$—$10^{-4}\mathrm{cm}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$），达到平衡状态需 10^{4}a 左右。岩浆在上地幔停留时间一般为 10^{3}—10^{4}a，铀-钍同位素组成表明岩浆在上地幔停留时间约 10^{3}a，因此，要达到平衡是困难的。一些学者开始致力于非平衡状态下微量元素模型的研究。覃

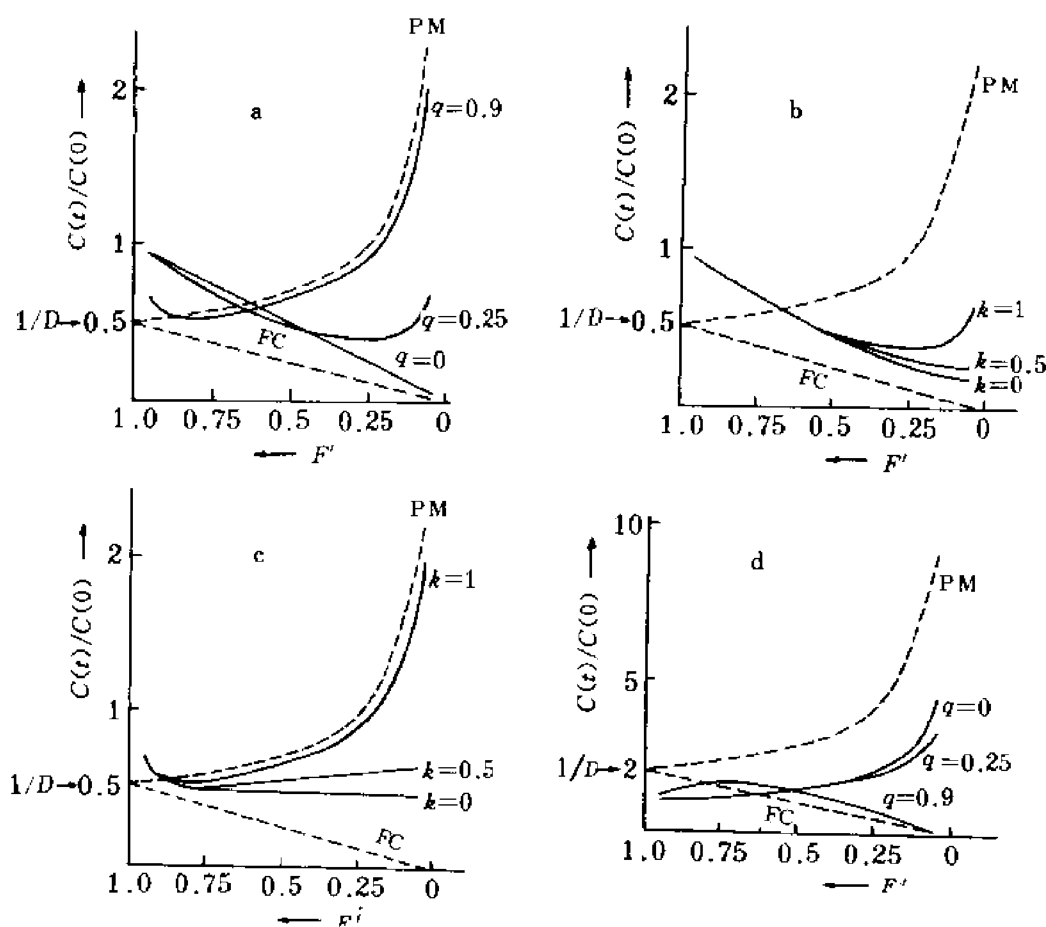


图 2.13　微量元素浓度与 F (1) 的关系

a. $\rho=W^S/W$，$D=2$，$K=1$，PM. 简单分离部分熔融，FC. 分离结晶

b. $k=K^S/K^L$，$D=2$，$\rho=0.25$；　c. $\rho=0.9$；d. $D=0.5$，$K=1$

振蔚① 提出了描述不平衡程度的表达式：

$$P_c = W\gamma^2/d \tag{2.57}$$

式中 W 为熔融速率，γ 为被熔矿物半径，d 为扩散系数。P_c 值越大，偏离平衡态越远，当 P_c 为零时即为平衡态。计算表明，对高度不相容元素，当 $d \gg 10^{-13}$ 时可以忽略不平衡效应，但当 $d < 10^{-13}$ 时则不能忽略。因此，在部分熔融过程中控制微量元素浓度的除了源岩中初始浓度 C_0，分配系数 K 和部分熔融程度 F 外，还有 d、γ 和 W 三个参数。在不平衡状态下不相容元素的不相容性降低，而相容元素可忽略不平衡状态的影响。

不平衡状态是一较复杂的问题，因此，描述不平衡过程的微量元素模型在逐渐完善中。

① 覃振蔚，1990，非平衡部分熔融时微量元素的演化。

第五节　岩浆岩成岩过程的鉴别

在应用微量元素定量模型过程中，首要的问题是鉴别所研究的岩石是由哪种过程形成的。在这方面，宏观的地质观察往往可给出过程性质的重要线索。例如，在区域变质作用强烈或深大断裂附近出露的岩浆岩，往往是部分熔融的产物，而复式岩基中呈小岩株产出，或在一钙碱性岩套中的中酸性岩浆岩（如英云闪长岩、闪长岩等）则往往是岩浆分离结晶的产物。本节重点讨论的是根据微量元素组合鉴别岩浆岩成岩过程。

一、部分熔融和分离结晶

在瑞利分离公式和部分熔融公式中，可根据微量元素的行为对成岩过程进行鉴别。Allegre 等（1978）提出应考虑分配系数明显不同的几类微量元素：

1）固-液分配系数高的元素（相容元素），如 Ni、Cr，在分离结晶作用过程中它们的浓度变化很大，但在部分熔融过程中则变化缓慢。

2）固-液分配系数很低的元素如亲湿岩浆元素（H 元素），总分配系数很低，近于零。在部分熔融过程中这些元素浓度变化很大，但在分离结晶作用过程中则变化缓慢。

综合上述两种类型微量元素浓度变化，Hanson（1978）用固-液分配系数很低的微量元素 Ce 和另一高分配系数的微量元素 R 作图（图 2.14），可见部分熔融和分离结晶作用在图中构成趋势形态明显不同的两条曲线。图中两种火成岩是来自均匀的同一母体，其 Ce 含量为 25×10^{-6}，R 元素含量为 100×10^{-6}。岩套 1 由该均匀母体经 10%—40%部分熔融形成，而岩套 2 是在上述母体经 40%部分熔融后形成的岩浆，而后经历了 0%—50%的分离结晶作用。

3）固-液分配系数中等的元素（亲岩浆元素、M 元素），这些元素的总分配系数在部分熔融过程中可与熔融程度相比较，当部分熔融程度低时，分配系数与部分熔融程度相比不可以忽略不计，两种这类元素的浓度比值不保持恒定，而比值的变化在分离熔融过程中比分批部分熔融大，但在分离结晶作用过程中可以忽略不计，由此，Gast（1968a，b）和 Shimizu（1974）曾提出用 K/Rb 值区分分离结晶和分批部分熔融。

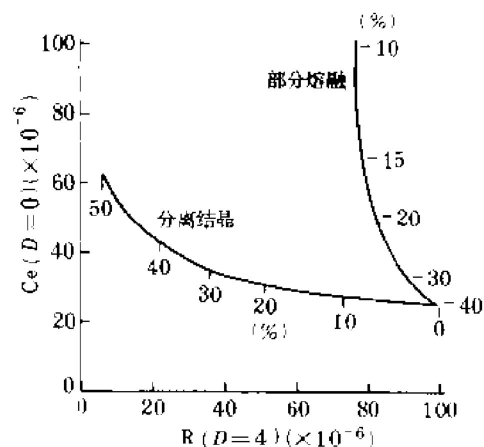


图 2.14　部分熔融和分离结晶作用过程中微量元素浓度的变化
(Hanson，1978)

在分离结晶作用过程中，亲湿岩浆元素（H 元素）的浓度是残余熔体比例（F）的量度，其浓度变化可作为度量分异作用的指标：

$$F=\frac{C_{0,L}^{H}}{C_{L}^{H}} \tag{2.58}$$

浓度 C_L^H 越高，残余熔体的比例 F 越低。在总分

配系数 D 保持不变的情况下，用一总分配系数<1 的微量元素 i 对 H 元素作图，可构成斜率为 $1-D$ 的直线，若 D 很小，斜率最大为 1，如果斜率大于 1，则过程中应存在非分离结晶作用。

Treuil 等（1975）利用 H 和 M 元素对平衡部分熔融（Betch partial melting）和分离结晶作用进行了图解和理论推导，亲岩浆元素 M 的总分配系数与 1 相比可以忽略，亲湿岩浆元素（H）的总分配系数与 0.2—0.5 相比可忽略不计，因此，在分离结晶作用过程中：

$$C_L^H=\frac{C_{0\cdot L}^H}{F} \qquad C_L^M=\frac{C_{0\cdot S}^M}{F}$$

$$\frac{C_L^H}{C_L^M}=\frac{C_{0\cdot L}^H}{C_{0\cdot S}^M}=\text{常数} \tag{2.59}$$

在平衡部分熔融过程中：

$$\frac{1}{C_L^M}=\frac{D_0^M+F\ (1-P^M)}{C_0^M} \tag{2.60}$$

$$\frac{C_L^H}{C_L^M}=\frac{D_0^H-D_0^M\dfrac{1-P^M}{1-P^H}}{C_0^M}C_L^H+\frac{C_0^H}{C_0^M}\frac{1-P^M}{P^H} \tag{2.61}$$

当 $D_0^M \gg D_0^H$ 时

$$\frac{C_L^H}{C_L^M}=\frac{D_0^M}{C_0^M}C_L^H+\frac{C_0^H}{C_0^M}\ (1-P^M) \tag{2.62}$$

因此，当用 C_L^H/C_L^M 对 C_L^H 作图时，即用某亲湿岩浆元素（H）与亲岩浆元素（M）浓度比值对亲湿岩浆元素浓度作图，平衡部分熔融的轨迹是一斜率为 D_0^M/C_0^M 的斜线（如冰岛雷克雅内斯山脊火山岩），而分离结晶作用则为一水平线（如冰岛地表火山岩，图 2.15）

也可以选择两种分配特点完全不同的微量元素，如强相容元素（A）和强不相容元素（B），前者如过渡组元素 Cr、Co、Ni、Sc 等，后者如 U、Th、Ta、Hf、Rb、Cs、LREE 等。在分离结晶作用过程中，前者浓度明显降低，而后者浓度变化缓慢，在由它们的浓度对数构成的 $\lg A$-$\lg B$ 图解中，分离结晶模型构成陡倾斜的负斜率“直”线。相反，在部分熔融过程中，强相容元素变化缓慢，而强不相容元素变化明显，在上述图解中，部分熔融过程形成近水平的直线（Cocherine，1986；赵振华，1993a，b，详见本章第七节）。

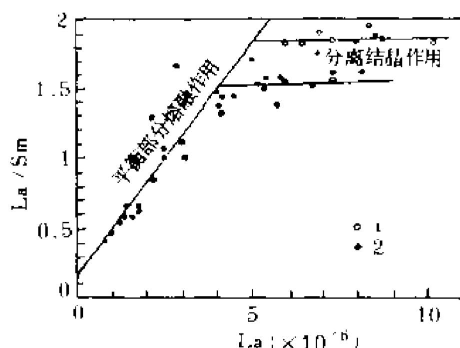


图 2.15　平衡部分熔融作用与分离结晶作用 La/Sm-La 图解

1. 冰岛样；2. 雷克雅内斯山脊

由上述不难看出，我们进行的讨论是根据天然岩石的成分，特别是微量元素组合特点来判断天然岩石形成和演化的初始条件和物理机理，这就是反演问题。在反演过程中，采用的是一组微量元素浓度或其浓度矢量来表征

一类岩石，各种地质过程就是作用于这些矢量的算子，我们要研究的就是鉴定一种算子，它可以从一个单独的源岩（初始物质）和各种变化的参数而产生这套岩石，并且确定演化和参数。在这种反演过程中不是利用少数几种关键元素，而是利用一套所有样品的全部数据，对于所定模型和数据之间拟合程度的估计，可使用统计检验法将计算模式和实例数据进行比较。Minster 等（1977）已将这种反演方法从理论上进行了阐述，并用于亚速尔群岛和格林纳达火山岩的成岩过程讨论。

二、混合作用与过程

1. 混合作用

自然界的混合作用是很复杂的，除了简单机械混合外，混合源的部分熔融、分异、混染及交代作用等都使过程复杂化。对于鉴别一组火成岩样品是否经混合作用形成的简单途 径是根据数据投影图的“形态”（如直线、双曲线等）。如前所述，当采用比值-比值（元素或同位素的比值）或比值-元素作图时，符合混合过程的数据应沿双曲线分布。但当所有数据的两个分母浓度比值相同时，即 $\gamma=1$，则数据在作图时构成一直线，例如，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rb/^{86}Sr$，$^{87}Sr/^{86}Sr$-$1/^{86}Sr$，$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 等，分母^{86}Sr 和^{204}Pb 是相同的，因此，这些图解中直线代表了混合作用。这种直线关系对于判断混合作用是很有效的，因为在实际作图时我们不能仅根据比值-比值的双曲线来判断混合作用，还应进行辅助作图，即用原始比值中的一个分母对两个原始数据作图进行检验。例如，在 P/a-Q/b 作图时可采用 P/a-b/a 或 Q/b-a/b 作图，如在这种图解中所研究的数据点构成直线关系，则这种双曲线反映的混合作用是确实的，因此，在两个坐标轴上具有相同分母的作图是检验混合作用的最佳途径。

混合作用发生在源区（源区混合）还是发生在岩浆形成之后（岩浆混合），可根据相容性质不同的微量元素判断。在部分熔融或分离结晶作用过程中一般不影响不相容元素（特别是强不相容元素）的比值，因此，仅由不相容元素构成的比值-比值图应显示岩浆混合和源区混合。部分熔融和分离结晶可抵消弱相容元素对不相容元素比值的变化，如果不相容元素同位素比值-比值图显示混合趋势，而弱相容元素与不相容元素比值未显示混合趋势，这种混合是源区混合而不是岩浆混合。因此，简单的鉴别方法是用不相容元素-不相容元素作图，如是岩浆混合应为线性排列，而源区混合则不呈线性。要检验作为源区混合作用的元素比值，可将每一元素分别对第三种不相容元素标准化。例如，对于 K/Rb 值，可对 Ba 进行标准化，即 K/Ba-Rb/Ba 作图，这种图解对源区及岩浆混合都显示线性排列。

混合端元组分的限制：一旦混合曲线确定后，最佳混合双曲线可用符合线性数据的最小二乘法来计算（在分母相同的比值-比值图上）。端元组分可由双曲线图上的渐近线和截距或同分母的比值-比值图上的截距获得。

2. 混合过程特征

目前的地球化学研究常常是分别测定微量元素和同位素数据，这为研究自然界混合作用提供了充足依据。根据最简单化的混合方程，在两元（A 和 B）源区物质中 X、Y 可

分别为元素或同位素组成，即 X_A，X_B，Y_A，Y_B，这时混合产物中 Y 元素（或同位素）浓度可表示为：

$$Y_M = X_M \frac{Y_A - Y_B}{X_A - X_B} + \frac{Y_B X_A - Y_A X_B}{X_A - X_B}$$

如果 Y 为 Sr 同位素比值 $^{87}Sr/^{86}Sr$，X 为元素 Sr，上式即为：

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)_M = \frac{Sr_A Sr_B\ [\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_B - \ (^{87}Sr/^{86}Sr)_A]}{Sr_M\ (Sr_A - Sr_B)} + \frac{Sr_A\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_A - Sr_B\ (^{87}Sr/^{86}Sr)_B}{Sr_A - Sr_B} \quad (2.63)$$

即

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)_M = \frac{a}{Sr_M} + b$$

式中 a、b 为两端元 A、B 中 Sr 浓度和同位素比值所决定的常数。如果用 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_M$ 对 Sr_M 作图可得双曲线，而对 $1/Sr_M$ 作图则为直线，这种过程即符合混合作用。上述端元的成分如为 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 和 Nd 可得同样形式的表达式。朱炳泉等（1983）曾用 ϵ_{Nd}-1/Nd 作图检验云南腾冲火山岩的形成过程，发现不同系列的岩石在该图上具有明显线性关系，构成三条直线，表明腾冲火山岩至少存在着三个不同的物质源区，三个岩浆源之间可能存在某种程度混合关系。

在上述 2.63 式中，如果端元 A 中 $^{87}Sr/^{86}Sr=0.725$，$Sr_A=200\times10^{-6}$ 端元 B $^{87}Sr/^{86}Sr=0.704$，$Sr_B=450\times10^{-6}$，则式中 a=7.56，b=0.687，混合方程为：

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)_M = \frac{7.56}{Sr_M} + 0.678 \quad (2.64)$$

Faure 等（1967）通过 Sr 和其同位素组成研究了加拿大休伦湖北水道水体的混合过程。休伦湖北缘为加拿大地盾，来自该地盾的水主要由圣玛丽河（在其西端）流入苏必利尔湖。北水道水体苏必利尔湖水和休伦湖水的锶和其同位素组成分析资料在 $^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr 图解上构成双曲线，而在 $^{87}Sr/^{86}Sr$-1/Sr 图上变为直线，北水道水体的成分恰处于苏必利尔湖和休伦湖之间，表明北水道水体水是这两个湖水不同比例混合的产物。

选择不同的同位素比值对于判断混合过程也很有效，如在板块俯冲带，地壳与上地幔岩石的氧含量差异不明显，但 Sr 含量差别较大，因此，在源区混合条件下（壳幔混合），少量高 Sr 地壳物质加入就会引起混合物锶同位素组成很大变化，而氧同位素组成变化小。在氧-锶同位素关系图上，其混合轨迹线为下凹曲线。相反，当由地幔部分熔融形成的岩浆上升受到地壳物质混染，同化的地壳物质 Sr 含量一般低于幔源岩浆，氧含量仍差异不大，这种混合则形成上凸曲线（图 2.16）。如采用锶、钕同位素，由于地壳物质 Nd 含量很高，因此在地壳混染时钕-锶同位素关系图上形成下凹曲线，而在源区混合时则可能为凸曲线，也可能为凹曲线，可见用氧-锶同位素体系判断混合过程较为有效。

除用同位素比值-比值或同位素-元素作图判断混合作用外，根据上述过程鉴别原理，还可采用微量元素的比值-比值图，在这种图解的坐标中，两对比值的分母是相同的，例如 Ce/Yb-Eu/Yb 图解，Hart 等（1980）曾用此图解讨论了奎瑞古特地块花岗岩类的混合成因。赵振华等（1987）用此图解讨论了长江中、下游和西藏冈底斯岩带中酸性侵入岩

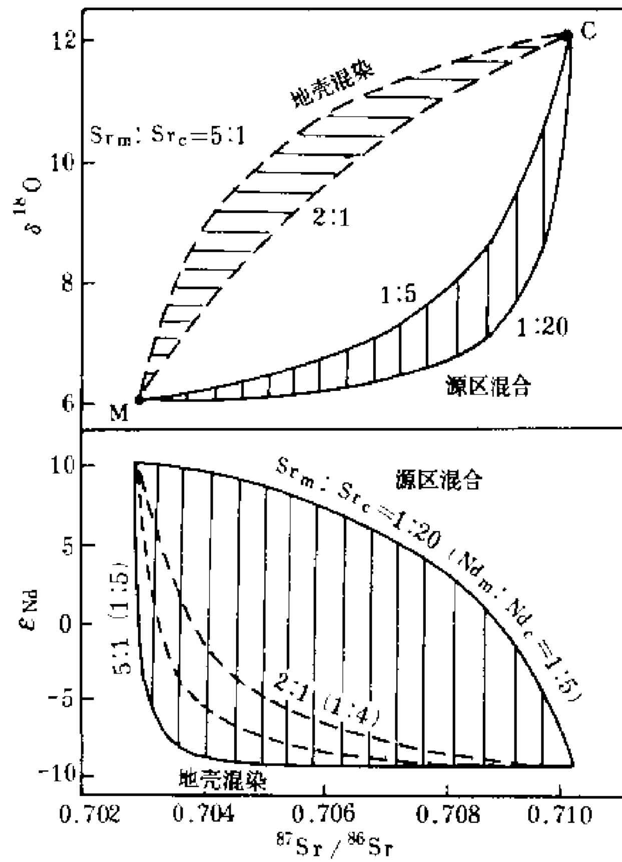


图 2.16 氧-锶，锶-钕同位素体系二元混合的理想模式
(James，1981)

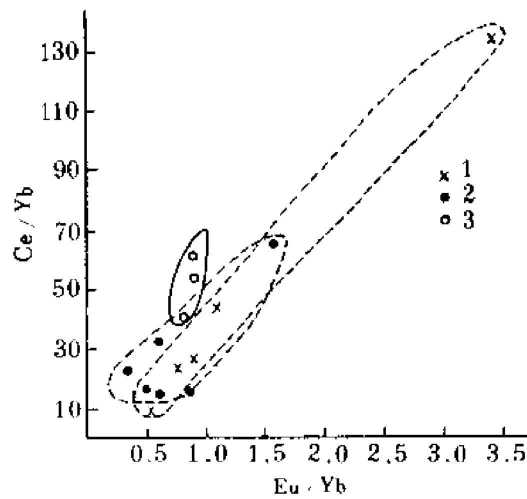


图 2.17 长江中下游和冈底斯岩带中酸性侵入岩的混合成因
(赵振华等，1987)

1. 甲格，西藏；2. 曲水，西藏；3. 富家坞，江西

的混合成因，在这种图解中，同一岩体的数据投影点构成直线（图 2.17）。

Langmuir 等(1978)曾讨论过冰岛玄武岩的形成过程，在比值-比值图中$^{87}Sr/^{86}Sr$-Ce/Yb，玄武岩的数据投影沿双曲线分布，但在辅助作图中$^{87}Sr/^{86}Sr$-Yb/^{86}Sr 数据点则很分散，不构成直线，表明该区玄武岩不是由岩浆混合形成（在这种图解中 Yb 属弱相容元素，因为石榴子石、单斜辉石和斜方辉石作为残留相），但在$^{87}Sr/^{86}Sr$-La/Ce 图解中（La 和 Ce 均为不相容元素），数据点沿双曲线分布，在辅助作图$^{87}Sr/^{86}Sr$-Ce/^{86}Sr 中构成明显的直线分布，表明本区玄武岩是经源区混合形成。

第六节　岩浆岩成岩定量模型中地球化学参数的确定方法

在对一岩浆岩确定了其形成模型（部分熔融、分离结晶、混合作用等）后，确定模型中的地球化学参数便成为解决成岩过程的关键。在上述描述各种成岩过程的参数中最重要的是下述几种：源岩（或混合端元）类型及微量元素浓度 C_0^i；岩浆形成过程中残余相（或结晶相）矿物组成（用以计算总分配系数）；部分熔融或分离结晶程度 F；混合比例等。这些参数确定后，模型便迎刃而解。上述参数的确定主要依据于实际地质观察、鉴定以及实验岩石学和地球化学资料。

一、源区物质成分

源区物质成分 (C_0^i) 在部分熔融和分离结晶过程中都是重要参数。源区物质的选择是根据地质观察，综合考虑岩石化学、微量元素、残留体、同位素组成等资料。如目前常用的锶、钕、氧、铅同位素组成（$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始值、ε_{Nd}、$\delta^{18}O$ 等）是物质来源的重要依据。例如基性岩、超基性岩一般取上地幔为源区物质，以二倍左右球粒陨石元素丰度作为 C_0 值。花岗岩类的源区物质要复杂得多，“S”型花岗岩一般来源于上地壳，可用杂砂岩平均成分代表源区物质，而“I”型花岗岩源区则为下地壳和上地幔物质混合。在著名的斯卡尔嘎德层状岩体中，边缘相被作为初始岩浆的代表，因为它是初始岩浆迅速冷却、未经历分异作用的产物。在钙碱性火成岩岩套中，分异程度最低的往往被看作为初始岩浆成分。碱性岩多沿板块内部裂谷分布，以及锶同位素组成（$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始值<0.710）表明它们的源区物质应为上地幔。而某些碱性岩强烈富集轻稀土元素和某些高场强元素（Zr、Nb 等），根据部分熔融模型，即使在总分配系数为 0、极低的部分熔融程度（$F<0.01$）的条件下，也不能达到碱性岩中微量元素浓度。因此，这些碱性岩的源岩应为交代富集地幔，某些碱性花岗岩也有类似的特点（赵振华等，1994）。

根据分配系数的概念和岩浆形成的模型，可以看出对亲岩浆元素（M 元素），特别是亲湿岩浆元素（H），由于它们的分配系数很小，在形成岩浆过程中，将有很大部分进入岩浆，因此这些元素的浓度比值应与源区相同或相近似，如 Rb/Cs、K/Ba、Zr/Nb、Sm/Nd、U/Pb、Rb/Sr 等，这是一种很简单的估计岩浆岩源区成分特点的方法。实际情况要复杂得多，比如，在形成岩浆过程中，分配系数并非保持不变，有实比与非实比熔融、挥发分影响等。

Allegre 等（1977）曾系统从理论上探讨源区物质组成。他们指出某些元素特别是所有的亲湿岩浆元素（“H”元素，$D \ll 1$），可以给出源区物质微量元素浓度比值，但不是源区物质中该元素的浓度，这是由于：

$$C_L^i = C_{0,L}^i \left(\frac{C_{0,L}^i}{C_L^*} \right)^{D_i - 1} \tag{2.65}$$

或 $\lg C_L^i = \lg C_{0,L}^i + (D_i^0 - 1) \lg C_{0,L}^* - (D_i - 1) \lg C_L^*$

当两种“H”元素（i、j）在 $\lg C_L^i$ 对 $\lg C_L^*$ 图上平行时，它们的截距之差为 $\lg C_L^i / C_{0,L}^j$，即可得出初始浓度之比。对于非实比平衡部分熔融模型，两种高度不相容元素（X、Y）的浓度比值表达式为：

$$\frac{C_L^X}{C_L^Y} = \frac{D_0^Y - D_0^X \dfrac{1-P^Y}{1-P^X}}{C_0^Y} C_L^X + \frac{C_0^X \ (1-P^Y)}{C_0^Y \ (1-P^X)} \tag{2.66}$$

式中符号意义同本章公式 2.21。在平衡部分熔融过程中，D、P 保持不变，上式为直线方程，对于高度不相容元素或地球化学性质极其相似的元素对，$P^X \sim P^Y$（或 P^X，$P^Y \to 0$），$D^X \sim D^Y$（或 D^X，$D^Y \to 0$），上式的斜率为零，截距即为源区两元素的含量比值 C_0^X / C_0^Y。例如，La、Ce、Ta、Y、Nb、Zr 等的比值 La/Ce、La/Ta、Ta/Y、Zr/Ta、Ta/Nb 等，一般在玄武质岩浆形成过程中不发生分离，它们可代表源区这些元素浓度比值。对于稀土元素，可利用相邻两元素比值，如 La/Ce、Sm/Nd、Yb/Lu 来说明源区特点。而离子性质明显不同、分配系数不同的稀土元素比值，如 Ce/Yb、La/Yb 等在岩浆分异过程中是变化的，可反映岩浆成因和演化特点。对于地幔成分的研究常采用的比值还有 Ba/Rb、K/U、Cs/Rb、Zr/Hf 等，它们的地球化学行为相似，在岩浆分异过程中仍保留地幔源区的比值。

用上述原理和方法，支霞臣（1990）曾对江苏六合-仪征第三纪大陆碱性玄武岩的地幔源区性质进行了研究，他获得了碱性玄武岩中不相容元素的回归方程：

$$\mathrm{La/Ce} = 9.7 \times 10^{-4} \mathrm{La} + 0.486 \quad (\gamma = 0.91) \tag{2.67}$$

$$\mathrm{Ce/Pr} = 1.2 \times 10^{-2} \mathrm{Ce} + 7.94 \quad (\gamma = 0.90) \tag{2.68}$$

$$\mathrm{Pr/Nd} = 3.1 \times 10^{-3} \mathrm{Pr} + 0.229 \quad (\gamma = 0.81) \tag{2.69}$$

$$\mathrm{Nd/Sm} = 4.0 \times 10^{-2} \mathrm{Nd} + 3.44 \quad (\gamma = 0.94) \tag{2.70}$$

可见上述元素对回归线斜率均较小，截距可近似代表地幔源区轻稀土元素含量比值。由此可以得到地幔源区球粒陨石标准化的数值。例如 $(\mathrm{La/Ce})_N = \mathrm{La/La_N} / \mathrm{Ce/Ce_N} = \mathrm{La/La_N} \times \mathrm{Ce_N/Ce} = \mathrm{La/Ce} \times \mathrm{Ce_N/La_N}$，本式前半部分为球粒陨石的比值，将上述各式比值代入可得出本区地幔源区的球粒陨石标准化值分别为 $(\mathrm{La/Ce})_N = 1.25$；$(\mathrm{Ce/Pr})_N = 1.20$；$(\mathrm{Pr/Nd})_N = 1.13$；$(\mathrm{Nd/Sm})_N = 1.11$。这些特点表明本区碱性玄武岩地幔源区是富轻稀土元素的非球粒陨石型（图 2.18）。

如果要得到初始浓度，需采用强相容元素 g（如 Ni、Cr），在 $\lg C_L^g$ 对 $\lg C_L^*$ 图上截距为

$$A = \lg C_{0,L}^g + (D^g - 1) \lg C_{0,L}^* \tag{2.71}$$

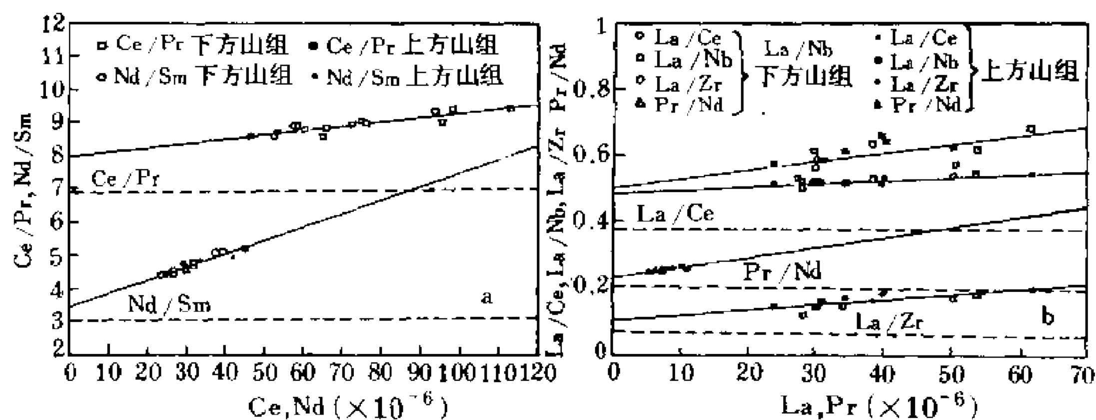


图 2.18　六合-仪征碱性玄武岩中不相容元素比值的变化

（支霞臣，1990）

由 $C^{S}_{0,L}$ 的估计值就可以求出 $C^{*}_{0,L}$ 的估计值。例如对特拉赛尔火山岩（玄武岩-粗面岩），用 Ni-Ta 作图，当 Ni 为 300×10^{-6}—450×10^{-6} 时，可估计钽的含量为 $1.15\times10^{-6}\pm0.1\times10^{-6}$（Allegre et al.，1977）。

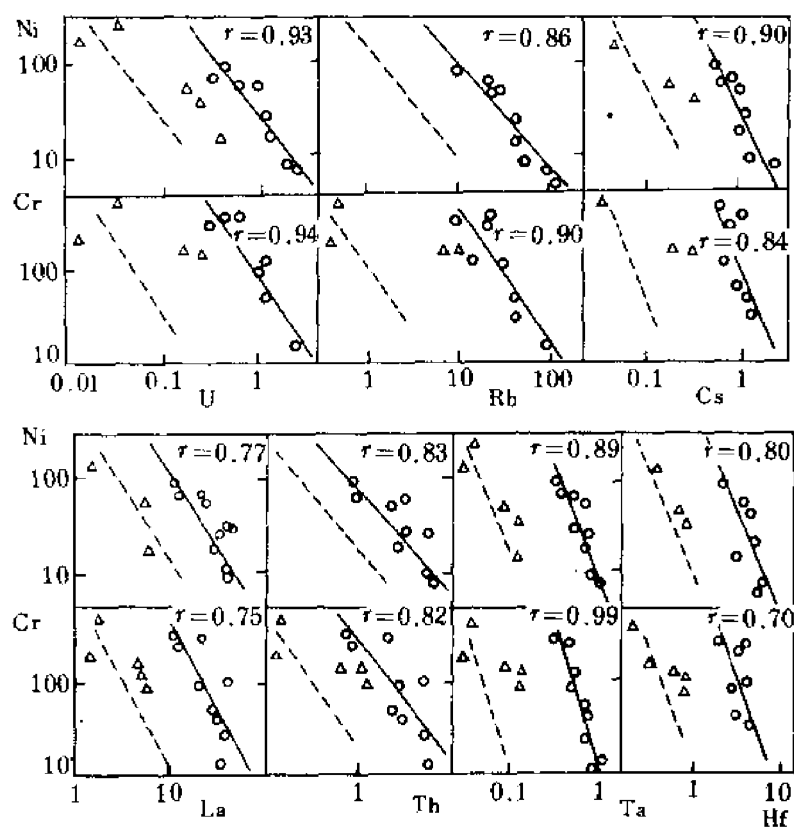


图 2.19　相容元素（Ni、Cr）和亲湿岩浆元素（La、Th、Ta、Hf、U、Rb、Cs）的 lg-lg 图解

二、分离结晶过程的 D 与 F 值计算

一般情况下总分配系数 D 是根据分离结晶相中各矿物的比例和对微量元素的分配系数值计算的。Cocherine(1986)采用相容元素和亲湿岩浆元素的 lg-lg 图解进行了计算，所研究的对象是钙碱性基性岩套，岩套由堆积体（粒状橄长岩、辉长苏长岩）和非堆积体（辉长岩到闪长岩）组成。相容元素取 Ni、Cr，亲湿岩浆元素取 La、Th、Ta、Hf、U、Rb、Cs。在 lg-lg 图解中，相容元素（C_1）与亲湿岩浆元素（C_2）之间构成直线（图 2.19）。Cocherine（1986）的研究表明，不需假设原始岩浆 C_0 和与熔体平衡的矿物组成，也不需给出各微量元素的矿物/熔体分配系数，根据图解即可求出各微量元素的总分配系数 D 和残留熔体比例 F（或结晶度）。在分离结晶作用过程中，如果两元素 1 和 2 的总分配系数保持恒定，则用 $\lg C_1^l$ 对 $\lg C_2^l$ 作图给出一斜率为 a 的直线（图 2.19 中实线）：

$$a = \frac{D_1 - 1}{D_2 - 1}$$

晶出的固相（堆积体）$\lg C_1^S$ 对 $\lg C_2^S$ 作图也形成同样斜率的直线（图 2.19 虚线）。

$$\lg C_1^S = f\ (\lg C_2^S),\ \lg C_1^l = f\ (\lg C_2^l) \tag{2.72}$$

$$b = \lg C_2^l - \lg C_2^S = \frac{D_2 - 1}{D_1 - 1}\lg D_1 - \lg D_2 \tag{2.73}$$

$$D_1 = a(D_2 - 1) + 1 \tag{2.74}$$

$$D_2 = \exp\ (\frac{1}{a}\lg D_1 - b) \tag{2.75}$$

表 2.6　用微量元素的 lg-lg 图解计算的残留熔体比例 F

(Cocherine, 1986)

项目	Cr	Ni	La	Th	Hf	Ta	Cs	Rb	U
Cr-La	2.647		0.091						
Ni-La		2.285	0.171						
Cr-Th	2.227			0.075					
Ni-Th		1.195		0.173					
Cr-Hf	3.372				0.091				
Ni-Hf		3.161			0.114				
Cr-Ta	3.970					0.065			
Ni-Ta		3.397				0.083			
Cr-Cs	3.180						0.047		
Ni-Cs		2.880					0.079		
Cr-Rb	2.437							0.023	
Ni-Rb		2.061						0.085	
Cr-U	2.492								0.030
Ni-U		2.186							0.054
$\bar{D}$	2.904	2.555	0.131	0.124	0.103	0.074	0.063	0.054	0.042
$\bar{C}_i$	341	92	11	0.95	2.7	0.46	0.55	9.7	0.37
$\bar{C}_f$	14.1	5.2	60	105	0.8	1.35	2.1	105	3.2
F	0.188	0.158	0.142	0.064	0.268	0.313	0.239	0.081	0.105

$\bar{D}$为每一微量元素的平均总分配系数，$\bar{C}_i$ 为分异最差的岩石微量元素 i 的平均浓度；$\bar{C}_f$ 为强分异的岩石微量元素 i 的平均浓度。

采用连续近似法可以由 2.74 和 2.75 式解出 D_1、D_2 值（表 2.6）。

在得出 D 值后，可由瑞利分离定律的公式解出 F 值，式中的 C_0 值可由未分异的或分异很弱的岩石中微量元素浓度代替（表 2.6 中 C_1），而 C^1 可用强分异的岩石中相应的微量元素浓度代替（表 2.6 中 C_f）。

表 2.6 列出了根据上述九种微量元素浓度对分离结晶作用过程中的总分配系数和残余熔体比例的计算结果，Ni、Cr 各有七个 D 值，La 等七种元素各有两个 D 值，表 2.6 下部分别为它们的平均值．由各元素所得出的 F 值平均为 0.173，表明其结晶度为 83%。

三、分离结晶固相矿物组成的确定

在瑞利分离结晶公式中总分配系数是由各结晶矿物的分配系数和相对百分含量计算的。由于确定 F 值及结晶固相的矿物组成有一定困难，使得分离结晶公式应用常遇到麻烦。Allegre 等（1977）提出了一种计算结晶固相矿物组成的方法。对于 n 种微量元素，可以将总分配系数以矩阵形式写出 n 个线性方程：

$$\begin{bmatrix} \overline{D^1} \\ \overline{D^2} \\ \cdots \\ \overline{D^n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D^1_{\alpha/L} & D^1_{\beta/L} & \cdots \\ D^2_{\alpha/L} & D^2_{\beta/L} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ D^n_{\alpha/L} & D^n_{\beta/L} & \cdots \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_\alpha \\ X_\beta \\ \cdots \\ \cdots \end{bmatrix} \tag{2.76}$$

如果上述各微量元素（1—n）的矿物/熔体分配系数已知，即已知分配系数矩阵 $[D^i_{\alpha/l}]$，则可以解线性方程组得出 X_α，即分离结晶相的平均矿物组成。

Barca 等（1988）进一步发展了瑞利分离定律，提出了与 Allegre 等（1977）相类似的方法。他们引入了变量 Y_i 来代表矿物相 i 相对于原始质量的比例，W_i 为矿物相 i 在固相中的质量，X_i 为矿物相 i 在结晶的矿物集合体中的相对比例，$\sum X_i = 1$，当体系封闭时，可得出下述条件：

$$X_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \qquad Y_i = \frac{X_i \sum W_i}{L_0} \tag{2.77}$$

由于 $\sum W_i = L_0 - L$，$\sum Y_i = \frac{\sum W_i}{L_0} = 1 - F$

因此可得出：

$$X_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i}, F = 1 - \sum Y_i \tag{2.78}$$

不难看出由 Y_i 就可以得出残余熔体的比例 F 和结晶相中各矿物相的相对比例，瑞利分离结晶公式可写成：

$$\frac{C_L}{C_0} = (1 - \sum Y_i)^{(\sum Y_i D_i / \sum Y_i - 1)} \tag{2.79}$$

对于不同微量元素 i，只要知道 C_L/C_0 和矿物/熔体的分配系数 D_i，就可根据上述公式用回归方法解出 Y_i。在研究自然过程时，应把多数重要微量元素包括在计算中，利用 m 种微量元素建立 m 个方程（m 个 C_L/C_0 值和 D_i 值），编制计算程序即可解出 F 值和结晶的各矿物比例。

根据硅酸盐熔体的相平衡实验体系，可以较容易地确定部分熔融过程中残留相矿物成分。例如在镁橄榄石-透辉石-石英三元系中，可以由这三组分之间相平衡关系确定在不同熔体比例（部分熔融程度）时残留相中橄榄石、斜方辉石和单斜辉石的比例，当部分熔融程度高于 25%时，残留相中只有斜方辉石和橄榄石。Depaolo（1988）根据大量实验资料，对具有橄榄岩和玄武岩成分的岩石在不同压力下发生部分熔融时残留相的矿物比例进行了概括。在上地幔的压力条件下，橄榄岩（地幔的主要岩石类型）主要由橄榄石、斜方辉石和单斜辉石组成，但第四种重要的矿物相，当压力增加时从斜长石变为尖晶石或石榴子石。洋壳和部分下部大陆壳具有玄武岩组分，随压力增加，其矿物组成也发生变化，矿物组成相当于辉长岩、石榴石麻粒岩或榴辉岩。在中等压力条件下，当 H_2O 存在时可变为角闪岩，图 2.20 给出了尖晶石橄榄岩、石榴石橄榄岩、榴辉岩、角闪岩、辉长岩和石榴石麻粒岩等不同程度部分熔融时残留相中矿物的含量。这些资料是基于大量实验资料并进行了简化和近似得出的。

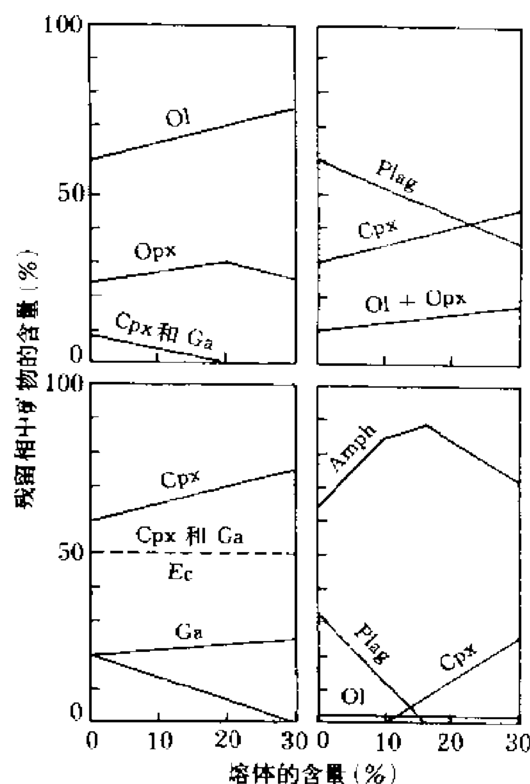


图 2.20　尖晶石橄榄岩、石榴石橄榄岩、榴辉岩、角闪岩、辉长岩和石榴石麻粒岩等不同程度部分熔融时残留相中矿物的含量

Ol. 橄榄石；Opx. 斜方辉石；Cpx. 单斜辉石；Ga. 石榴子石；Plag. 斜长石；Amph. 角闪石；Ec. 在榴辉岩中

为便于在实际应用中较方便地确定残留相矿物组成，下面给出了地幔、陆壳、沉积岩在不同条件下发生部分熔融时的残留相矿物组成：

1. 地幔熔融

地幔成分可用二辉橄榄岩代表，其稀土组成模式与球粒陨石相平行，但丰度略高，一般为球粒陨石的 1.5—2 倍。在较浅部的条件下，地幔熔融时残留相成分为橄榄石±斜方辉石±单斜辉石，含量可分别为 55（25）；25（25）；25（50）。在较深部条件下，残留相中应有石榴子石出现，这时的残留相矿物

组成可为橄榄石（55）、斜方辉石（25）、单斜辉石（15）、石榴子石（5）。

2. 玄武质母体的熔融

在高水压条件下，700℃就可以使玄武岩发生熔融，在洋壳向陆壳俯冲时，沿地壳底部或地壳与消减地体之间可产生玄武岩的熔融。玄武岩在不同条件下熔融后产生的熔体和残留相是不同的。

在较浅和湿的条件下：生成英安岩熔体，残留相为角闪岩相；

在较浅和干的条件下：生成安山岩熔体，残留相为麻粒岩相；

在中等深度条件下：生成辉长、斜长岩熔体，残留相为麻粒岩；

在较深条件下：生成英安岩熔体，残留相为榴辉岩。

在上述各种情况中，残留相的不同必然造成所产生的熔体稀土元素组成的差异。当残留相为角闪岩相时，相对于母体（玄武岩）来说，熔体富集Eu，形成Eu正异常，中、重稀土元素中等亏损。这种熔体是近于饱和水的，主要形成英云闪长岩和花岗闪长岩等侵入体，而不形成喷出岩。当残留相为麻粒岩时，熔体的稀土元素模式相对富轻稀土元素，水中等富集，可形成侵入岩（闪长岩、辉长岩或斜长岩杂岩体）或喷出岩（安山岩）。当残留相为榴辉岩时，熔体的稀土模式强烈亏损重稀土元素，这种熔体是相对干的，可在浅部侵入或喷出。

由上述不难看出，熔融发生前母体的矿物成分不是控制熔体稀土元素模式的主要因素，熔体形成并移出时与之共存的残留相矿物成分才是控制熔体稀土元素组成的主要因素，这时的矿物成分与母体矿物成分可能完全不同，例如，母体是角闪岩，但残留相可以是麻粒岩或榴辉岩。残留相的矿物成分主要依赖于残留相的主元素成分，玄武岩的部分熔融可以产生亏损SiO_2和碱金属、富集钙、铁、镁的残余相。

3. 沉积岩和大陆壳的熔融

花岗岩类的母体物质中有相当部分（或全部）为沉积岩或大陆壳。由于花岗岩类常以岩基状产出，因此，它的母体物质分布范围较大，可能同时包括了几种类型的沉积岩。例如，一个延伸范围5km的花岗岩体，其体积约为125km^3，如果是由基底20%部分熔融形成，则其母体体积应是625km^3，即8.5km范围内的沉积岩或大陆壳。尽管母体所包括的岩石分布范围较大，但由于部分熔融总是发生在母体物质的易熔组分，因此发生熔融的部分应具有相似的成分。在沉积岩和大陆壳中，杂砂岩、页岩分布最广，它们的稀土元素组成很相似，可以作为沉积岩或大陆壳的代表组分。如果部分熔融发生在高水压条件，残留相为角闪岩，低水压时则为麻粒岩。

第七节　岩浆岩成岩模型计算实例

为便于深入理解各种岩浆岩的成岩模型，本节分别给出了不同或岩模型的计算实例，应当说明的是由于地质作用的复杂性，所给出的实例仅是最可能的模型，它不是唯一的，对于具体的岩浆岩，可能有两种模型可以模拟其成岩过程。

一、部分熔融模型

广西大容山堇青石花岗岩

a）源区物质：该岩体锶同位素初始比值为0.7253—0.7280，钕模式年龄T_{DM}1 939Ma。这些特点与江南古陆元古宙变质岩相似，因此可作为大容山花岗岩源岩。

b）成岩过程判别：根据微量元素组合的比值-元素图Rb/Sr-Sr为一典型双曲线（图2.21），可认为其成岩过程可用平衡部分熔融模拟。

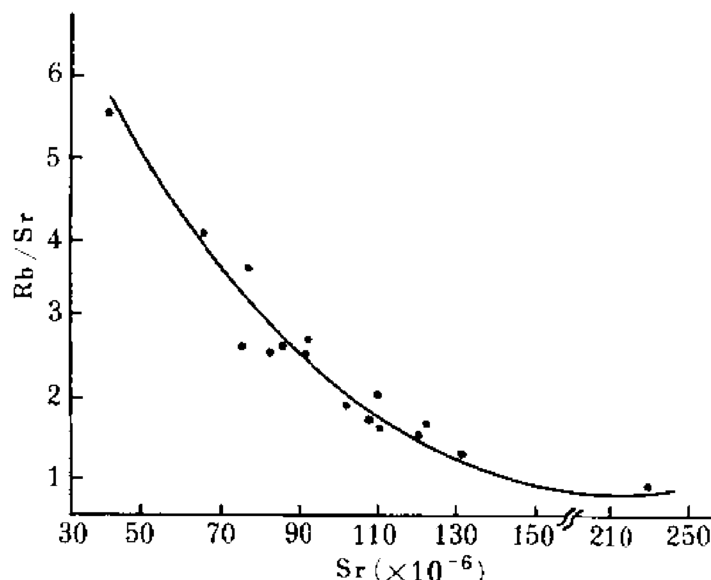


图2.21 大容山的Rb/Sr-Sr图解

c）残留相矿物组成：根据对大容山花岗岩中包体类型的研究，包体主要由黑云母及石榴子石和堇青石组成，不含角闪石，显示了母体物质富Al。残留相矿物组成为：斜长石0.30；钾长石0.25；石英0.25；紫苏辉石0.10；黑云母0.05；磷灰石0.002。

d）部分熔融程度：大容山花岗岩岩石化学成分与基底变质岩非常相近，显示了高程度部分熔融特点，取$F=0.60$—0.80。

根据上述参数，采用平衡部分熔融方程（2.21）和总分配系数计算式（2.18）可得出以下计算结果（表2.7）。

表2.7 大容山堇青石黑云母花岗岩成岩模型计算

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分C_0（10^{-6}）	73.98	30.24	6.45	1.33	5.41	2.71
总分配系数（D）	0.20	0.22	0.21	1.03	0.20	0.18
$F=0.60$模式浓度（10^{-6}）	109.43	44.21	9.48	1.32	8.05	4.13
$F=0.80$模式浓度（10^{-6}）	88.288	88.28	35.91	7.68	1.32	6.47
实测平均浓度（10^{-6}）	82.26	34.32	7.44	1.14	6.02	3.27
实测浓度范围（10^{-6}）	53.23— 110.30	25.00— 45.31	5.7— 9.14	0.80— 1.52	4.80— 8.01	1.42— 5.56

计算的模式浓度与实测浓度范围一致，因此，可以认为大容山花岗岩由基底变质岩经 60%—80%部分熔融形成。

二、分离结晶模型

新疆阿尔泰碱性花岗岩

a）源区物质：钠闪石碱性花岗岩（$^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 为 0.7048，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 0.512555—0.512672，ε_{Nd}（T）+0.62—+3.40（赵振华，1993a，b，c），在空间上密切与碱性辉长岩、花岗闪长岩、碱性正长岩组合，这些特点决定了其源岩密切与亏损地幔部分熔融产物有关。因此，选择亏损地幔 10%部分熔融产物，即洋壳玄武岩 10%部分熔融产物为其母岩。

b）成岩过程判别：选择强不相容元素 Rb 和相容元素 Sr 或强相容元素 Cr、Ni 作元素-元素的 lg-lg 图（图 2.22a，b，c），可见均构成负陡倾斜线，符合分离结晶作用模型。又根据强烈 Eu 亏损的稀土元素组成模式（Eu/Eu＊0.04），表明其经历了多阶段分离结晶作用。因此，采用多阶段分离结晶作用模型模拟其成岩过程（式 2.33）。

c）结晶相矿物组成：根据与碱性花岗岩空间密切组合的中酸性岩类矿物组合观察，碱性花岗岩形成过程中的分离结晶相矿物组成为：第一阶段斜长石 0.50，钾长石 0.35，角闪石 0.10；第二阶段为斜长石 0.50，钾长石 0.35，黑云母 0.10。

d）分离结晶程度：第一阶段分离结晶程度为 60%（1=0.40）；第二阶段为 50%（2=0.20）。

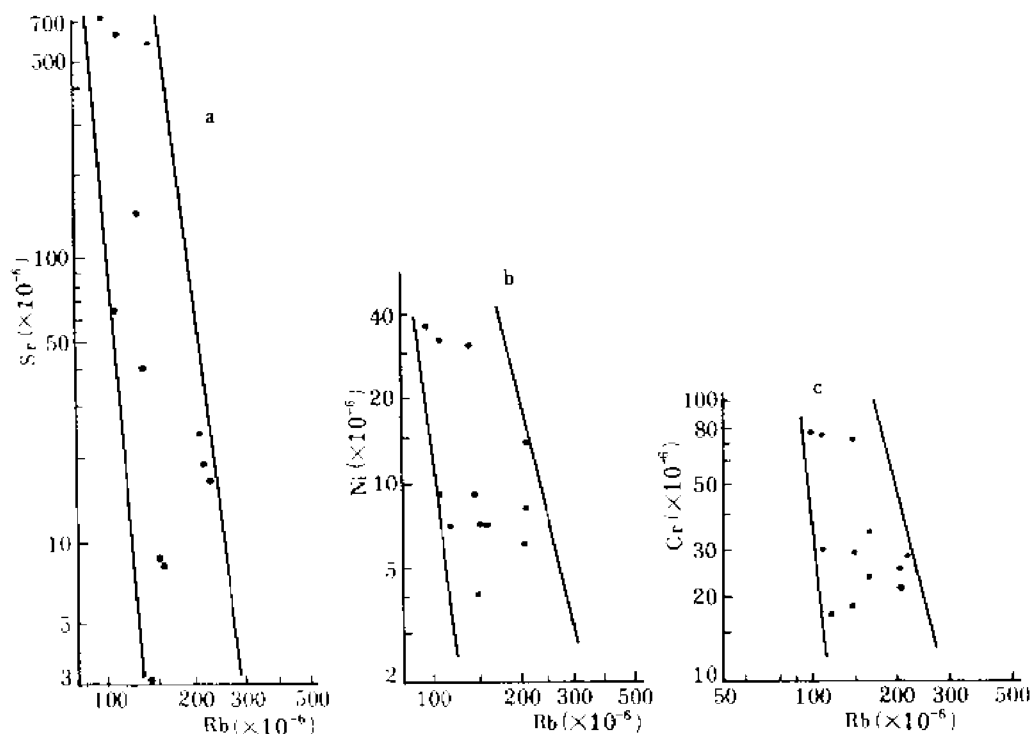


图 2.22　阿尔泰碱性花岗岩的 Rb-Sr（a）、Ni-Rb（b）和 Cr-Rb（c）的对数图解

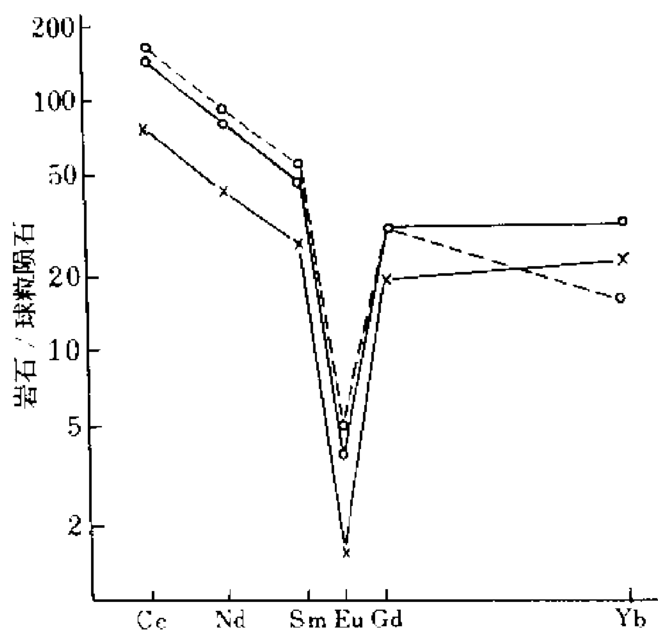


图 2.23 阿尔泰碱性花岗岩成岩模型的稀土元素分布模式比较

虚线：模式计算值；实线：实测值

据此，可用分离结晶作用模型（式 2.33），对碱性花岗岩成岩过程进行模拟计算（表 2.8）。

表 2.8 碱性花岗岩成岩模型计算

（赵振华，1993a，b，c）

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分 C_0（10^{-6}）	41.34	20.03	4.35	1.22	3.42	1.32
第一阶段总分配系数 D_1	0.14	0.38	0.47	1.79	0.60	0.53
残余熔体浓度 C_1（10^{-6}）	90.91	35.35	7.07	0.59	4.93	2.03
第二阶段总分配系数 D_1	0.18	0.14	0.10	1.49	0.08	0.07
残余熔体浓度 C_2（10^{-6}）	160.49	64.16	13.19	0.42	9.33	3.87
实测浓度范围（10^{-6}）	73.75—133.59	29.23—53.90	6.23—10.52	0.14—0.035	6.08—9.79	5.91—8.34

计算的模式浓度与实测浓度范围基本一致（图 2.23），因此，可以认为阿尔泰碱性花岗岩是洋壳部分熔融产物经 60%和 50%两阶段分离结晶作用而形成。

三、混合作用模型

如果两个端元组分的同位素和元素组成已知，那么两个端元以不同比例混合的产物的同位素和元素组成就可以计算出来；反之，由端元组分和混合产物的同位素组成也可以计算两个端元的混合比例。

如果 A、B 代表两端元，R_M^X、R_A^X、R_B^X 是 X 在混合产物 M 和端元 A、B 中的同位素

比值，X_A，X_B 是 X 在 A、B 中的微量元素浓度，f 是 A 端元所占混合比例，则有

$$R_M^X=\frac{R_A^X X_A f+R_B^X X_B\ (1-f)}{X_A f+X_B\ (1-f)} \tag{2.80}$$

以阿尔泰片麻状黑云母花岗岩为例：

a）成岩过程判别：根据锶同位素组成$^{87}Sr/^{86}Sr$ 和 Sr 丰度协变图（Sr 浓度及浓度倒数分别作图），可见$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr 构成双曲线，而$^{87}Sr/^{86}Sr$-1/Sr 则为直线（图 2.24），因此，其成岩过程可用两端元（不同成分源岩）混合作用模拟。

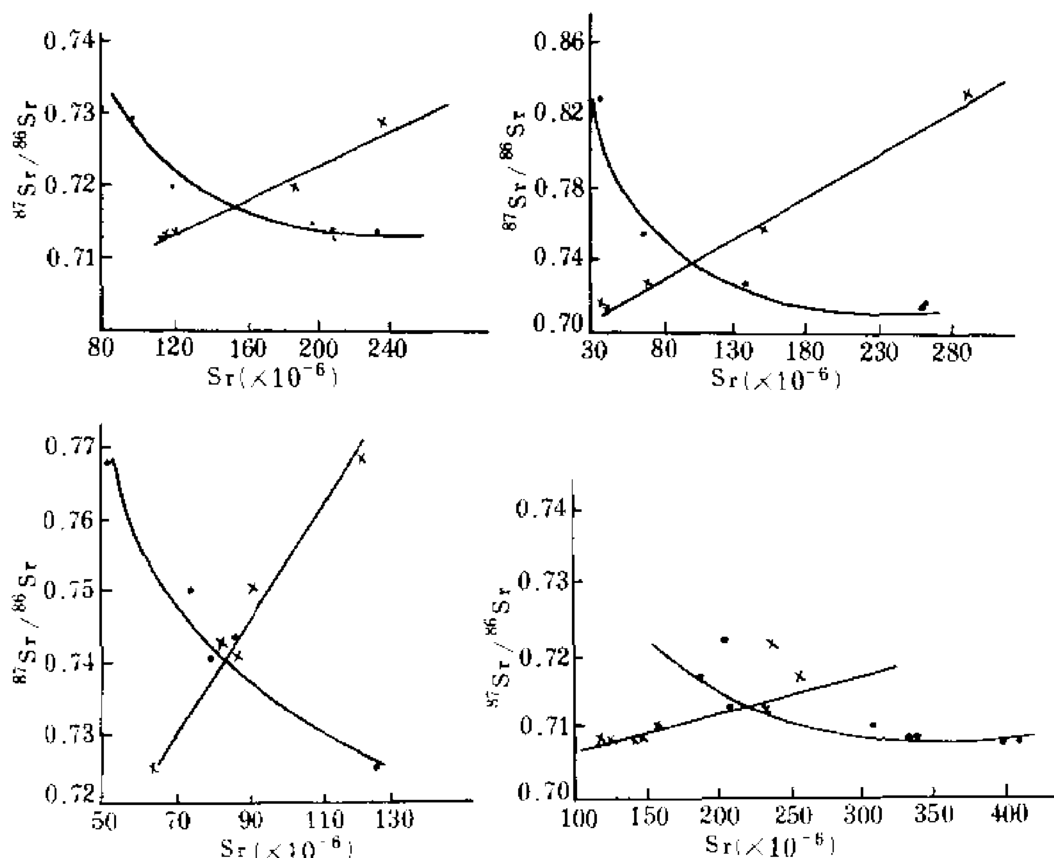


图 2.24　阿尔泰似斑状态花岗岩$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr 和$^{87}Sr/^{86}Sr$-1/Sr 协变图解
（赵振华，1993a，b，c）

b）源岩物质：在 ε_{Nd}（T）-ε_{Sr}（T）图解中，阿尔泰片麻状黑云母花岗岩均分布于亏损地幔（DM）和年青地壳分布区之间，表明其母体物质应为这两种组分端元不同比例的混合产物。采用二元混合公式，两端元组成如下：

亏损地幔$^{87}Sr/^{86}Sr=0.703$，$^{143}Nd/^{144}Nd=0.513114$，$Sr=10\times10^{-6}$，$Nd=1.28\times10^{-6}$

年青地壳$^{87}Sr/^{86}Sr=0.720$，$^{143}Nd/^{144}Nd=0.5125$，$Sr=350\times10^{-6}$，$Nd=32\times10^{-6}$

计算结果如图 2.25。图中数字为年青地壳所占混合比例，可见阿尔泰花岗岩源区物质中年青地壳与亏损地幔比例大约为 3∶2。

这个实例的双曲线方程为：

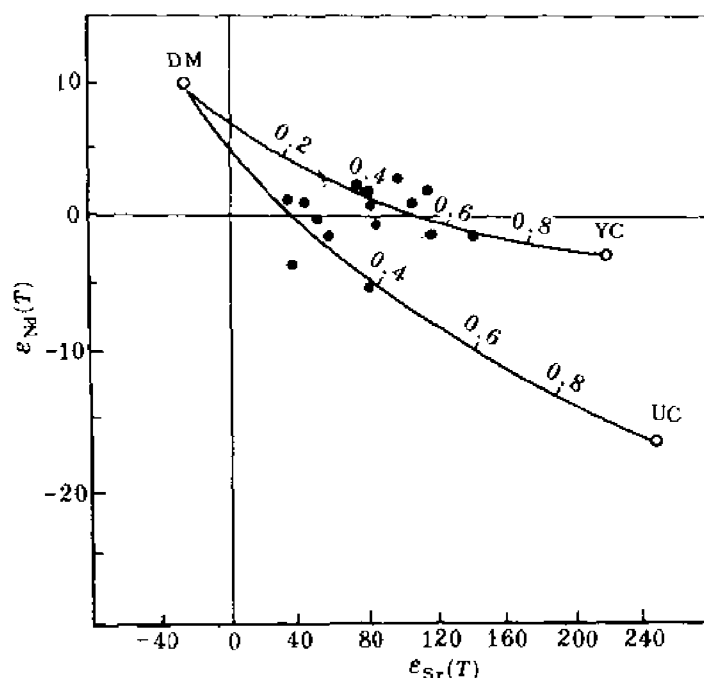


图 2.25 阿尔泰片麻状黑云母花岗岩 ε_{Nd}-ε_{Sr}图解

（赵振华，1993a，b，c）

DM. 亏损地幔；YC. 年青地壳；UC. 上地壳

$$AR_M^X + BR_M^X R_M^Y + CR_M^Y + D = 0 \qquad (2.81)$$

双曲线方程的系数表达式分别为：

$A=(^{143}Nd/^{144}Nd)_B Nd_B Sr_A-(^{143}Nd/^{144}Nd)_A Nd_A Sr_B$

$B=Nd_A Sr_B - Nd_B Sr_A$

$C=(^{87}Sr/^{86}Sr)_A Nd_B Sr_A-(^{87}Sr/^{86}Sr)_B Nd_A Sr_B$

$D=(^{143}Nd/^{144}Nd)_A(^{87}Sr/^{86}Sr)_B Nd_A Sr_B-(^{143}Nd/^{144}Nd)_B(^{87}Sr/^{86}Sr)_A Nd_B Sr_A$

代入上述参数可得出 $A=-65.88, B=128, C=-97.6, D=50.21$

上述混合曲线曲率 $\gamma=\frac{(Nd/Sr)_A}{(Nd/Sr)_B}=1.4$，可见两端元组分的比值控制了曲线形态，$\gamma=1$，$B=0$ 则曲线变为直线。

同样，两个端元的混合比例 f 可由下式计算：

$$f=\frac{X_B(R_B^X-R_M^X)}{R_M^X(X_A-X_B)-R_A^X X_A+R_B^X X_B} \qquad (2.82)$$

在上述实例中 f 的表达式为：

$$f=\frac{Sr_B[(^{87}Sr/^{86}Sr)_B-(^{87}Sr/^{86}Sr)_M]}{(^{87}Sr/^{86}Sr)_M(Sr_A-Sr_B)-(^{87}Sr/^{86}Sr)_A Sr_A+(^{87}Sr/^{86}Sr)_B Sr_B}$$

如果已知某花岗岩的$^{87}Sr/^{86}Sr=0.718$，则由上式可计算出 $f=0.82$，表明该花岗岩源

区是由年青地壳以 18%与亏损地幔（82%）混合组成。上式也可换成 Nd、Pb 等同位素和元素。

根据野外观察，阿尔泰片麻状黑云母花岗岩一部分为上述源岩原地整体被改造（花岗岩化）而形成，另一部分则是由部分熔融形成，其残留相矿物组成为：斜长石 0.50，单斜辉石 0.25，角闪石 0.20，石榴子石 0.05。部分熔融程度为 10%—40%（$F=0.10$—0.40）。据此，对片麻状黑云母花岗岩的成岩过程计算如表 2.9。计算的模式浓度与实测浓度基本一致。

应当指出的是端元的组分可能有一定变化范围，所研究的岩石在混合后也可能受到随后发生的各种地质作用的影响，如部分熔融、分离结晶、第三组分混染、热液蚀变或

表 2.9　片麻状黑云母花岗岩的成岩模型计算

（赵振华，1993a，b，c）

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
母体成分 C_0（10^{-6}）	28.19	15.13	4.19	1.29	4.49	2.04
总分配系数 D	0.19	0.36	0.37	0.56	0.43	0.84
$F=0.10$ 模式浓度（10^{-6}）	104.02	46.49	9.67	2.19	9.22	2.38
$F=0.40$ 模式浓度（10^{-6}）	54.84	27.94	6.33	1.75	6.82	2.26
实测浓度范围（10^{-6}）	32.68—113.57	14.42—49.35	3.11—8.78	0.95—2.16	2.84—7.50	0.63—2.69

风化作用等，因而实际样品可能有某种偏离混合曲线（上、下），这种情况仍属混合作用（Faure，1986）。Langmuir 等（1978）则提出，在这种情况下采用高精度的同位素和元素测定资料，而不应采用平均值，并指出对于源于地幔的岩石，地幔的不均一性（亏损与富集）对岩石的微量元素和同位素组成有一定影响，因而其成因模型也具有一定的复杂性（“多解”），例如冰岛玄武岩有三种可能形成途径：两混合系列的变化结果；一个混合系列的变化结果；不是由混合作用形成，而是由在几亿年前就发生不均一的地幔的每一部分分别独立地“卷入”了本区玄武岩的形成。

四、分离结晶混染模型（AFC 模型）

在新疆阿尔泰乌伦古河分布有碱性正长岩，它们在空间上密切与钠闪石花岗岩共生，其稀土元素分布模式呈明显 Eu 正异常，与钠闪石花岗岩的强烈 Eu 亏损成“互补”关系。由前述，本区钠闪石花岗岩是经分离结晶作用形成，因而，碱性正长岩的母体物质应为形成钠闪石花岗岩过程中分离结晶堆积相。由碱性正长岩的钕、锶同位素分析资料，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 0.512323±5，ε_{Nd}（T）-3.81；$^{87}Sr/^{86}Sr$ 0.705971±11，ε_{Sr}（T）$+2.40$（赵振华，1993a，b，c），这些特点显示碱性正长岩在形成过程中受到了地壳物质的混染。

综合上述稀土元素以及钕、锶同位素组成资料表明，碱性正长岩的形成可以用分离结晶混染模型（AFC）模拟。

由前述，当总分配系数≪1 时，则有公式 2.50，式中 C_a 为混染源成分，本处取下地壳成分代表，C_m^0 为分离结晶岩浆初始成分，本处取形成钠闪石的分离结晶过程中的结晶

堆积相 C_s；$\gamma=\dot{M}_a/\dot{M}_c$，为单位时间内混染与分离结晶速率之比，本处取 $\gamma=0.5$；F 为分离结晶程度，本处取值为 0.8。

根据上述参数计算的分离结晶混染作用产物的稀土元素浓度列于表 2.10 中，将模型计算结果与实测结果的稀土元素分布绘制成图 2.26 进行比较，可见模型浓度与实测浓度基本一致，可以认为本区碱性正长岩是经分离结晶混染作用形成。

表 2.10　碱性正长岩成岩模型计算

元素	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
AFC 模式浓度 (10^{-6})	47.91	18.18	4.69	2.33	4.54	2.61
实测浓度范围 (10^{-6})	37.225	18.55	4.48	3.22	4.27	2.40

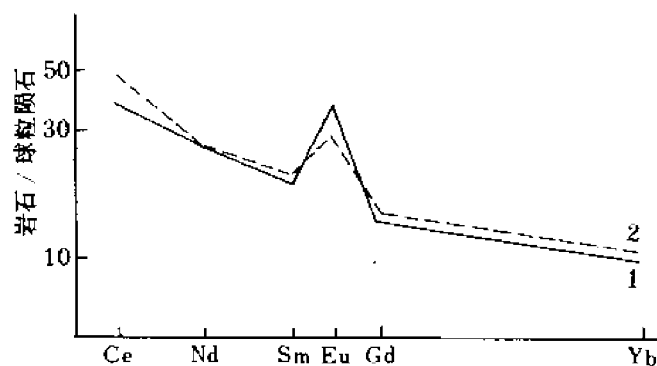


图 2.26　碱性正长岩成岩模型的稀土元素分布模式

1. 实线：实测值；2. 虚线：计算值

第三章　微量元素与成岩成矿作用

成岩成矿作用过程及机理研究是地质学、地球化学研究中的重要课题之一，除采用传统的岩石化学、矿物学等方法外，微量元素示踪或同位素示踪方法在近些年来得到广泛应用。

第一节　微量元素在地质体中的存在形式及在地球化学过程中的活动性

在用微量元素作为地球化学示踪剂时，对它们在地质体中的存在形式及在地球化学过程中的活动性研究是很重要的。本节将重点介绍有关理论和研究方法。

一、微量元素在地质体中的存在形式及分配

微量元素在地质体中的存在形式主要有以下几种：

（1）独立矿物。微量元素是矿物中的主要元素，并在矿物晶格中占据一定位置，例如Zr在各种岩石中常见的存在形式是独立矿物锆石（$ZrSiO_4$）；Nb则一部分或大部分呈铌（钽）铁矿、褐钇铌矿等形式；REE与之类似，一部分或大部分呈独居石、磷钇矿等独立矿物存在。

（2）类质同象混入物。微量元素以分散状态赋存于寄主矿物晶格中，置换某一晶体化学性质与之相似的主元素，例如，长石中Rb以类质同象置换钾，很少形成铷的单矿物，仅在少数情况下形成天河石。Ta主要以类质同象置换Nb而存在于铌的独立矿物中。

（3）非类质同象混入物。包括固熔体分凝物，或称规则连晶混入物；机械混入物，以显微颗粒包裹于寄主矿物中，或以离子、分子及气体、液体状态存在于矿物晶体内错位构造的间隙或其他空隙内。例如，在铜镍硫化物矿床中，铂族元素矿物常以细小包裹体（几十微米或更小）包裹在黄铜矿等硫化物中；在稀有金属花岗岩中Nb、Ta、Sn等也可以细小矿物存在于造岩矿物的包裹体中。

（4）吸附。微量元素以离子状态吸附于矿物颗粒表面，典型实例是我国华南离子吸附型重稀土矿床，在这种矿床的风化壳中，长石类矿物风化形成粘土类矿物，由于粘土矿物硅-氧-铝氧单位边缘的破键或晶体结构中Al^{3+}置换Si^{4+}，或外露$(OH)^-$基等因素，使得粘土矿物可以吸附稀土阳离子而形成离子吸附型稀土矿床，电渗析、电泳及人工膜吸附模拟实验证明稀土主要以简单阳离子RE^{3+}形式被粘土矿物吸附。

确定微量元素在地质体中的存在形式主要采用下述方法：用偏（反）光显微镜观察可对微量元素的存在状态进行初步研究。电子探针、扫描电镜等是研究微量元素存在状态的

有效手段。例如，在电子探针分析时面扫描的浓度分布均匀者，表明微量元素以类质同象分布；而局部富集或射线扫描强度出现局部峰值者，表明呈包裹体或独立矿物存在。吸附状态的确定则采用电渗析仪、电泳等。

单矿物平衡法是研究元素在地质体中分布特征的好方法，这种方法的结果给出一张微量元素含量分配平衡表，对元素在岩石中的分布，可从表中一目了然，其计算步骤如下：

(1) 分别测定某微量元素在全岩及其所含各种矿物中的含量；

(2) 测定各矿物在岩石中的重量百分含量；

(3) 根据每一种矿物中某微量元素含量及各矿物在岩石中的百分重量，计算单位重量岩石内各矿物中该微量元素含量。

(4) 由(3)所得数据除以单位重量岩石中该微量元素总含量，得出整个岩体中各矿物所分配的该微量元素的比例。

我们在对西华山花岗岩体中稀土元素赋存状态研究时，采用上述单矿物平衡法进行了计算，结果如表 3.1。由表可清楚看出在西华山花岗岩体中，稀土主要以硅铍钇矿、磷钇矿、氟碳钇钙矿等矿物存在，占稀土元素总含量 72%，而长石是稀土元素的主要携带矿物。

表 3.1 稀土元素在西华山黑云母花岗岩中的分配

矿物名称	矿物在岩石中的含量(%)	矿物中 RE_2O_3 的含量(%)	相当于一克岩石中各矿物含 RE_2O_3 量(10^{-6})	RE_2O_3 在各矿物中的分配量(%)
长石	52.15	0.01	52.15	15
石英	43.3	0.005	21.05	6
黑云母	1.3	0.15	19.5	5
白云母	2.0	0.015	3.0	1
石榴子石	0.00	1.00	9.0	2
菱铁矿	0.025	0.04	0.1	
黑钨矿	0.005	0.08	0.04	
硫化物	0.08	0.03	0.24	
硅铍钇矿	0.0236	47.5	113.1	30
磷钇矿	0.0166	62.0	102.9	29
氟碳钇钙矿	0.0106	43.85	46.48	13
合计	99.0008		367.56	
岩石中 RE_2O_3 含量(10^{-6})			333	

二、微量元素的活动性

在成岩成矿作用研究中，特别是变质岩原岩恢复、交代蚀变作用等过程，对微量元素活动性特点的了解是非常重要的。一般情况下，元素的活动性可以用离子电位(W/r)度量，具有中、低离子电位($W/r<3$)的元素，如 K、Rb 等是活动性元素，而高离子电位($W/r>3$)的元素，如 Ti、Zr、Hf、Nb 等一般为不活动元素，即对变质作用、交代蚀变作用惰性的元素。

Maclean 等(1987)在研究加拿大块状硫化物矿床时，提出了用双变量投影分析确定

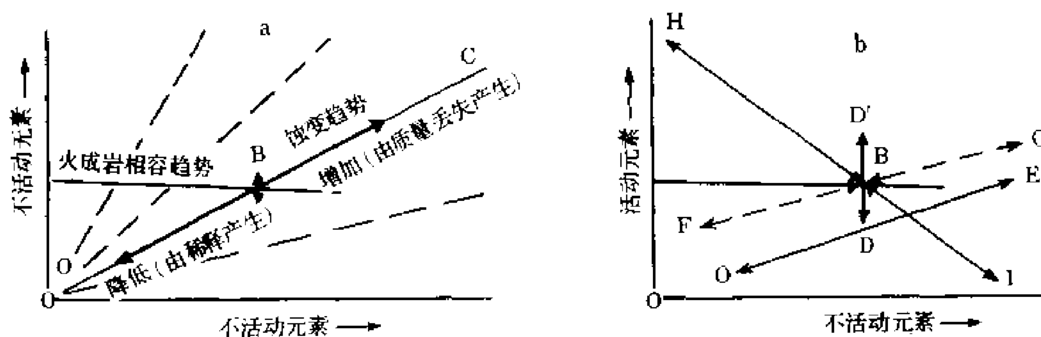


图 3.1 活动和不活动元素的蚀变趋势

(Maclean et al. ,1987)

a. 两个元素均为不活动性元素;蚀变趋势通过原点(O)和总成分(B);对于火成岩不相容元素对,蚀变和火成岩趋势相一致(OBC),而对于相容-不相容元素对则偏离,后者蚀变趋势的斜率依赖于原始成分,蚀变趋势仅仅由获得或丢失其他组分而产生。

b. 相容-不相容元素对:蚀变趋势 BD′和 BD 代表在质量恒定时活动组分的加入或丢失。当一元素从 B 到 D 是活动性的而随后是不活动的,则产生 ODE 线,即它通过新的总成分和原点。HBI 代表活动组分 H 的加入或提取,FBG 代表由于一矿物的获得或丢失所产生的活动组分的变化,这种活动组分是该矿物中的一种成分

元素活动性的方法(图 3.1),在一直角坐标系中用一个相容元素对另一个不相容元素作图,当它们都是不活动元素时,就会构成一条相关线,即它们的浓度保持恒定比值,这条相关线通过总成分点和原点。这种图解提供了一种鉴别元素活动性的有力手段。由于相容元素活动性引起的变化,可在图解中由一些不同途径区分出来。当图解中一元素是活动的,另一元素是不活动的时候,投影点不构成过原点的直线。图 3.1 中 BD′和 BD 代表了在质量为常数时活动组分的加入或丢失。图中通过总成分和原点的回归线的相关系数,可用以选择不活动的元素对。图中岩浆趋势线和蚀变线的截距可用以确定未知的原始岩石。用各种微量元素或常量元素对 Zr 作图(图 3.2),可见 Al_2O_3、TiO_2、Nb、Y 与 Zr 有很高的相关系数,并构成过原点的直线,因此,它们属较典型的不活动元素,而 Fe、Mg、Si 等均不通过原点,属活动性元素。表 3.2 列出了各元素对之间的相关系数,相关系数均较高,表明它们是典型的不活动元素,Al_2O_3-MgO 虽有较高的相关系数,但直线不通过原点,所以 Mg 是活动的。

表 3.2 元素对相关系数

Al_2O_3-Zr	0.993
Al_2O_3-Nb	0.981
Zr-Nb	0.977
Al_2O_3-TiO_2	0.972
Nb-TiO_2	0.964
Al_2O_3-MgO*	0.943
Al_2O_3-Y	0.961
Zr-Y	0.960
Zr-TiO_2	0.959
Nb-Y	0.939
Y-TiO_2	0.917

* 不通过原点。

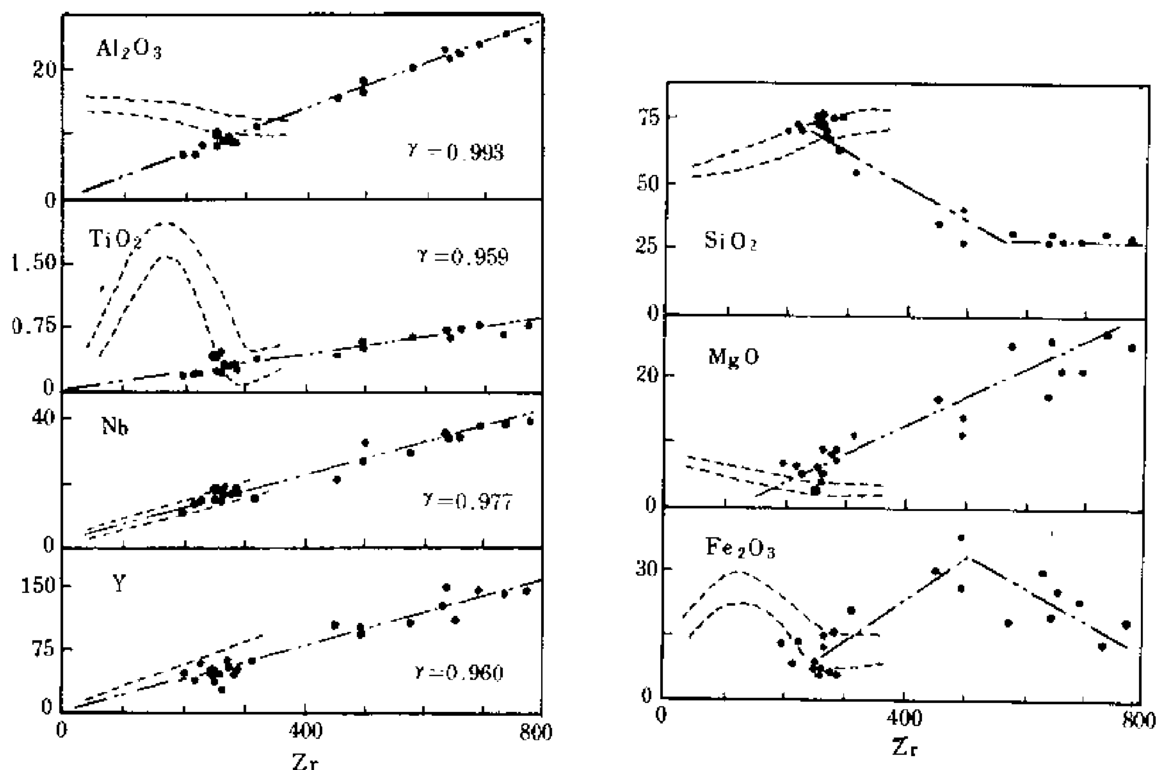


图 3.2 表示元素活动性的哈克图解

γ 为相关系数(回归线),圆点代表最小蚀变的流纹英安岩样品

检验元素的活动性还可以采用其他方法,例如,H_2O 和 Fe_2O_3/FeO 值可作为蚀变程度的指数,如果它们与一元素有明显相关性,则该元素是活动的。还可以检查不相容元素的相关系数,如果某对元素的相关系数高,则它们受蚀变作用影响小,相反,如果不具明显的相关性,则说明至少有一个元素被活化迁移了。以印度洋洋中脊玄武岩样品(新鲜的和受蚀变的)K、Ti、Zr 分别作图(图 3.3),可以看出,无论在新鲜的还是蚀变的玄武岩中 Ti、Zr 均具有相似的比值,相关系数很高,而 K 和 Zr 只在新鲜岩石中呈正相关,在蚀变岩石中 K 与 Zr 不具有明显相关性,表明 K 是相对活动的,而 Ti、Zr 是不活动的。

一个元素与另一个已知不活动元素的比值作图,如 Ti/Zr-Zr 图,可较灵敏地检验变质作用过程中一元素的获得与丢失。

用两个不活动的不相容元素作图,获得一条过原点的直线。当体系中有附加物质加入时,稀释了它们的浓度,投影点靠近原点,而当体系中物质被抽提(如被溶解)则这些元素发生富集,投影点远离原点。

在实际应用过程中,一般是通过比较变质岩石和未变质岩石,或者未蚀变岩石与蚀变岩石中某些微量元素含量的变化,来鉴别元素活动性。对于那些受变质或蚀变作用影响小的元素,通常作为不活动元素处理。例如目前条件下将 Ti、Zr、Y、Cr、Hf、Ta、Th 等视为不活动元素,其中 Zr、Y 可用 X 射线荧光光谱法测定,Ti、Cr、Hf、Ta、Th 等可用中子活化分析。

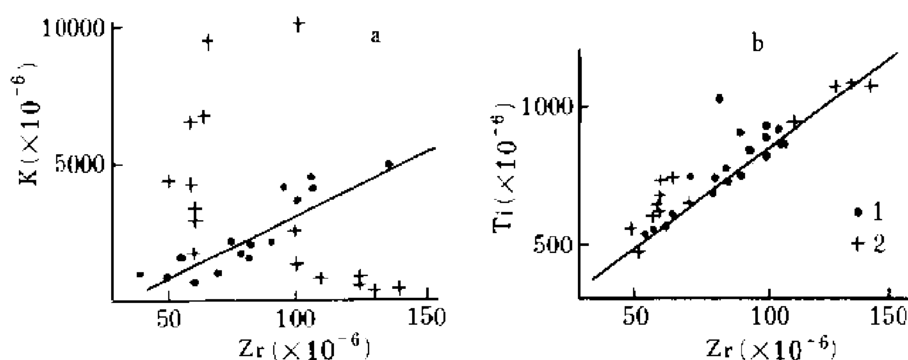


图 3.3 元素活动性鉴别图

1. 新鲜玄武岩；2. 蚀变玄武岩；a. K-Zr 图解；b. Ti-Zr 图解

Rösler 等(1983)采用实测地质剖面的方法确定元素的活动性。它们选择泥岩样品组成八个不同的成岩-变质阶段剖面，包括：粘土泥岩、粘土、粘土岩、页岩和粘土页岩、千枚岩、云母片岩、片麻岩和麻粒岩。八个阶段共包括 71 个样品，每一个样品符合下述要求：样品或其原始物质具有纯粘土质特征，它们取自海相软泥相；均未受火山或浅成过程影响；所有样品取自不同区域。

用最佳分析手段分析了上述样品中 48 种微量元素含量，如表 3.3。

表 3.3 成岩和变质过程中微量元素行为的综合资料

(表中 Se、Cd、In、Au、Tl、Hg、Bi 的单位为 10^{-9}，其余均为 10^{-6})

元素	泥	粘土	粘土岩	页岩	千枚岩	云母片岩	片麻岩	麻粒岩
As	12	—	10	9	(1,7)	0,6	1,4	—
Au	7,5	—	—	4,3	4,3	4,0	4,2	3,5
B	120	96	91	73	82	63	40	—
Ba	970	360	480	567	320	930	624	900
Be	4,8	2,5	—	2,8	1,5	3,1	2,5	1,6
Bi	60	425	(385)	1 900	—	(8 000)	40	—
Cd	570	290	(1 000)	650	—	(1 000)	120	—
Ce	—	(253)	65	83	71	97	55	56
Cr	135	129	110	90	58	115	104	61
Cs	(4,3)	4,6	5,5	4,8	(6,0)	10	4,4	(0,3)
Cu	59	168	45	37	27	30	35	(39)
F	965	610	830	760	630	910	580	600
Ga	18	17	21	15	15	19	20	(14)
Ge	2,6	1,7	(1,8)	1,9	1,6	2,3	1,6	1,5
Hg	915	—	—	153	73	73	125	(214)
In	—	71	(280)	57	125	104	(275)	23
La	—	(52)	(36)	45	34	51	27	(32)
Li	—	84	103	70	71	63	45	(10)
Mo	12	3,3	—	3,0	1,3	2,1	2,5	—
N	1 620	385	(325)	1 700	(326)	297	(36)	—
Nb	(8,5)	18	—	19	—	14	6	4
Ni	64	140	51	53	43	60	55	(17)

续表 3.3

元素	泥	粘土	粘土岩	页岩	千枚岩	云母片岩	片麻岩	麻粒岩
Pb	30	16	32	22	20	28	27	14
Pt	32	20	—	28	—	39	—	—
Rb	100	132	162	163	(150)	103	87	47
Sb	1,7	1,0	—	1,6	(1,0)	—	—	—
Sc	(18,3)	15,0	11,1	16,3	12,2	17,5	21,0	—
Se	—	325	(1 800)	350	—	205	155	—
Sn	10	3	30	6	5	4	3	(7)
Sr	136	91	162	107	170	173	307	670
Th	9,0	18,0	11,8	12,0	9,4	8,6	11,6	7,3
Tl	(130)	525	1 300	1 290	553	877	1 040	190
U	2,3	3,2	2,3	3,2	2,3	3,5	2,1	1,3
V	123	138	111	123	65	115	152	(58)
W	4,4	5,6	3,8	2,3	3,6	2,0	3,6	—
Y	(57)	(30)	(31)	30	27	34	22	6
Zn	110	86	82	88	95	93	82	(94)
Zr	(128)	54	241	167	110	190	167	189

根据在八个不同的成岩-变质阶段中微量元素浓度变化，并与花岗岩类相比较，可以将微量元素划分为八种类型(图 3.4)：

Ⅰ. B 型：包括 Au、B、Hg、I，它们在成岩-变质阶段明显降低；

Ⅱ. Cl 型：包括 Ag、Br、Cl、Cr、$C_{有机}$、Mo；

Ⅲ. N 型：Cs、Cu、N、Nb、Ne、Pb、Se、Sn、V 等，在成岩阶段不变，在变质阶段降低；

Ⅳ. F 型：Be、F、Mn、Th、U、Zn、Cd，在成岩-片麻岩阶段浓度保持恒定，在高级变质阶段(麻粒岩)降低；

Ⅴ. Ta 型：Hf、Pt、Ta、Ti、Zr、Ba，在整个成岩-变质阶段保持恒定；

Ⅵ. RE 型：Sc 和 REE，在成岩阶段稀土元素具有相似行为，但在高级变质作用阶段轻稀土与重稀土元素之间出现差异(轻稀土元素变化不大，重稀土元素有一定丢失)；

Ⅶ. As 型：As、Li、Ni、Rb、(Be)、(Co)，在高级变质阶段亏损；

Ⅷ. Sr 型：Sr、(Na)在成岩-变质各阶段逐渐增加。

不难看出，Ta 型元素是较典型的不活泼元素，F 型元素除麻粒岩阶段外也是不活动元素。REE 在成岩-变质作用过程中虽有一定程度的活动性，但作为一组元素，在成岩-变质阶段之间显示了平行变化的行为，虽然绝对浓度发生变化，但其分布形式基本保持平行。由上述可以看出，Ta 型、F 型和 RE 型元素对变质岩原岩恢复具有重要意义。此外，由于它们的不活动性，在岩石和矿床形成构造环境判别研究中也得到了广泛应用。

在元素活动性研究中，稀土元素是最引人注目的一组元素。一般认为，在变质或交代作用过程中稀土元素是很稳定的，原含量的大部分仍滞留于原岩中，并且在达到近岩浆或

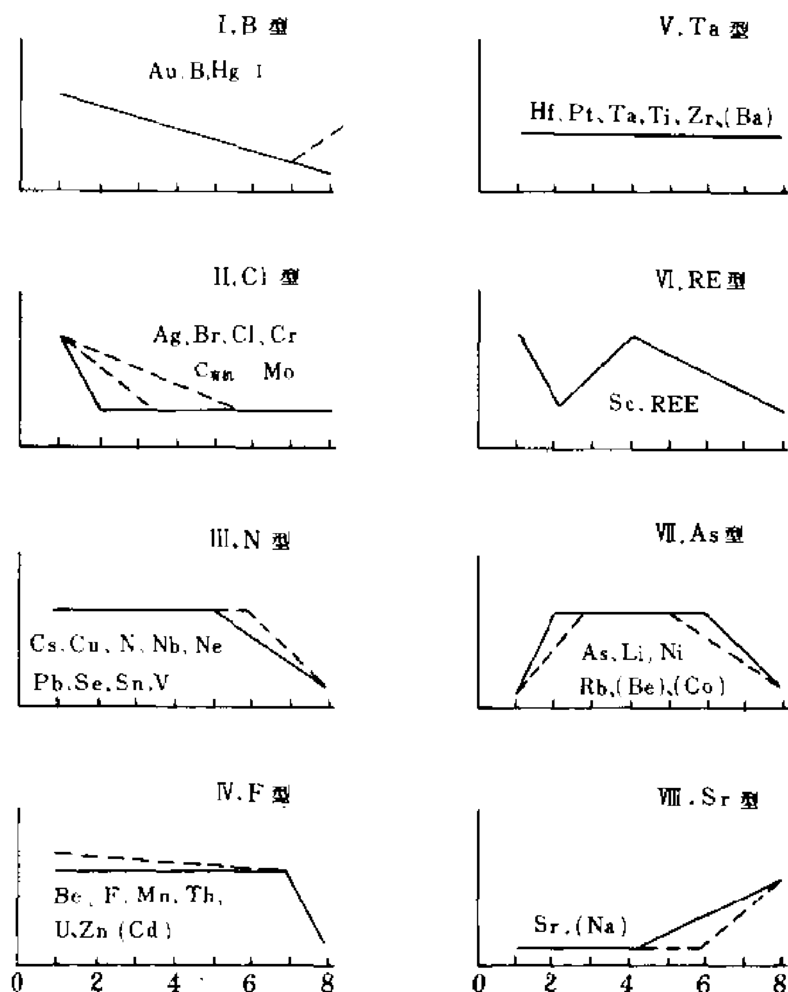


图 3.4 微量元素在成岩-变质剖面中相对行为的最初类型分类
(Rosler et al., 1983)

岩浆状态之前稀土元素分布模式保持不变。但目前对此认识有分歧(表 3.4),例如,Frey 等(1968)、Philpotts 等(1969)认为,蚀变的与新鲜的洋底玄武岩在稀土元素丰度上没有差异,并断定海水的初始蚀变作用对稀土元素丰度没有影响。但后来 Frey 等(1974)发现,海底玄武岩的玄武质玻璃的钠云母化可引起 La 及重稀土元素的亏损,结晶玄武岩的蚀变则产生轻稀土元素富集。Wood 等(1976)发现熔岩中的轻稀土元素浓度在沸石化过程中有很大变化。蛇纹岩杂岩中变玄武岩常亏损轻稀土元素。Dostal 等(1979)研究意大利阿尔卑斯西部高级变质岩时发现,原岩相同的沉积岩,经受变质作用程度不同,稀土元素的分异也不同,角闪岩相岩石相对富轻稀土元素,麻粒岩相相对富重稀土元素。又如前苏联米亚-阿勃恰特斯基地区混合岩,从未混合岩化的黑云母角闪斜长片麻岩→中等强度混合岩化(钠交代)的黑云角闪斜长混合岩→强烈混合岩化(钾交代)的阴影混合岩,稀土元素总含量增加,其中轻稀土元素增加最明显,其次是中稀土元素,重稀土元素变化不大。在混合岩化过程中,造岩矿物和副矿物的稀土元素含量变化随矿物不同而异。

表 3.4 不同学者对变质作用过程中 REE 活动性的认识

REE 是活动的	REE 是不活动的
低温过程	
Church,1987	Frey et al.,1969
Coodie et al.,1977	Kay et al.,1970,1976
Hellman et al.,1977	Masuda et al.,1971
Humphris et al.,1978	Menzies et al., 1979
Ludden et al.,1978	Philpotts et al.,1969
低-中温变质过程	
Bartley,1986	Cullers et al.,1974
Cerny et al.,1987	Garmann et al.,1975
Dickin,1988	Hanson,1975
Hellman et al.,1977,1979	Helvaci et al.,1983
Jahn et al.,1979	Herrmann et al.,1974
Lausch et al.,1974	Smewing et al.,1976
Menzies et al.,1977	
Nystrom,1984	
Sun et al.,1978	
Vocke et al.,1987	
Wood et al., 1976	
高温变质作用	
Collerson et al.,1978	Bernaard-Griffiths et al.,1985
Stahle et al.,1987	Dostal et al.,1979
	Green et al.,1972
	O'nions et al.,1974
	Rollinson et al.,1980
热液和交代过程	
Alderton et al.,1980	Hajash,1984
Leroy et al.,1988	Muecke et al.,1979
Maclean,1988	
Martin et al.,1978	
Whitford et al.,1988	

Hellman 等(1979)通过对澳大利亚、加拿大和美国等多处基性到中酸性熔岩流的研究发现,在含水埋藏变质作用过程中稀土元素具一定的活动性,按其程度不同可划分出四种类型:

(1) 总稀土元素和轻稀土元素的选择性富集。表现为样品的稀土元素球粒陨石标准化模式平行增长,有时轻稀土元素选择性富集。造成稀土元素富集的主要原因是吸附作用和玄武岩中玻璃含量及其稀土元素含量。

(2) 稀土元素围绕原始平均值重新分布,原因是结构的不均匀性和流体的活动。

(3) 稀土元素总含量亏损。稀土元素总含量的亏损至少由三种过程产生:热液淋滤;矿物相的稀释;体积增加。这三种过程可能联合起作用,特别是前两种过程很重要。矿物相的稀释是指沸石、葡萄石和方解石等充填到结构中的空隙,但并不取代基质。

(4) 稀土元素选择性的活动。包括有五种情况:La 富集;Ce 亏损;Ce 富集;铕的多变性;Yb 富集。Ce 和 Eu 选择性活动,主要是由于它们不同于其他稀土元素的价态。镧的富

集是轻稀土元素富集的反映，而 Yb 在变质过程中的富集原因还不清楚。

由上述，在低级变质作用过程中稀土元素的活动性均涉及到水或流体，即在这种情况下实质上是蚀变或交代作用。识别稀土元素的活动性可通过检查其他典型不活动元素（如 Ti、Zr、Nb 等）之间的相关性：直线关系表明稀土元素是不活动的，否则是活动的。

在中级及高级变质作用过程中，一般未发现稀土元素有明显活动性。作者及其同事在对我国华南混合岩、阿尔泰片麻状黑云母花岗岩（赵振华等，1993 a，b，c）及其中变质岩残留体的稀土元素组成对比研究中发现，花岗岩、混合岩均保留了与变质岩完全相同的稀土组成（图 3.5；表 3.5）。国外的研究也不乏其例，如 Green 等（1972）根据挪威角闪岩相和麻粒岩相片麻岩的稀土元素丰度及分布模式的相似性，认为麻粒岩相变质作用对稀土元素基本没有影响。Haskin 等（1968）曾报道过北美变质页岩组合的稀土元素丰度与北美页岩组合很相似。Cullers 等（1974）对从绿片岩相到上角闪岩相渐近变质的泥片岩研究表明稀土元素组成没有明显变化。Kay 等（1970）、Masuda 等（1971）曾注意到洋底片状变辉长岩及角闪岩和成分上与之相同的变质岩在稀土元素丰度及模式上相似。Garmann 等（1975）认为，挪威片麻岩中榴辉岩稀土元素分布模式与未变质的拉斑玄武岩相似。

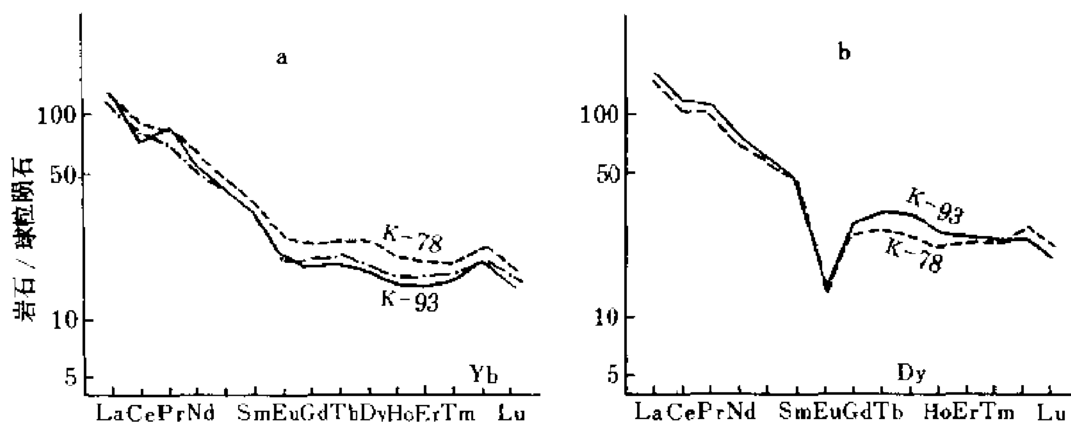


图 3.5 阿尔泰片麻状黑云母花岗岩（实线）与其中变质岩残留体（虚线）的稀土元素分布模式比较

表 3.5 阿尔泰花岗岩及其中变质岩残留体稀土元素组成比较（10^{-6}）

（赵振华等，1993a，b，c）

岩石类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	δEu	(La/Yb)N
1	36.37	74.05	9.66	32.32	6.40	1.36	5.20	0.78	4.65	1.00	2.76	0.45	2.89	0.43	27.38	0.71	8.30
2	40.49	57.50	10.41	39.90	8.62	1.75	7.15	1.16	6.78	1.32	3.68	0.57	3.60	0.52	34.73	0.67	7.42
3	50.34	99.57	13.36	45.31	9.72	0.85	7.88	1.30	7.10	1.48	4.46	0.72	4.59	0.66	42.92	0.29	7.24
4	41.36	80.62	11.81	39.39	9.52	0.93	8.56	1.59	9.41	1.80	4.93	0.72	4.15	0.56	49.09	0.31	8.58

1. 片麻状黑云母花岗岩；2. 片麻状黑云母花岗岩中变质岩残留体；3. 似斑状黑云母花岗岩；4. 似斑状黑云母花岗岩中变质岩残留体。

第二节　变质岩的原岩恢复与沉积岩物源

一、变质岩原岩恢复

在变质作用过程中，除挥发组分(H_2O、CO_2)外，Si、Ti、Al、Fe、Mg、Mn、Ca、Na、K 等一般是作为等化学(Isochemical)处理的。Shaw(1954)研究了泥质岩石的进变质作用过程中 17 种微量元素的行为，发现主元素化学上没有明显差异，多数微量元素浓度保持恒定，但 Ni、Cu 降低，Li、Rb 增加。后来，许多学者致力于探索变质作用过程中微量元素的行为。确定变质作用前岩石的微量元素组成是较困难的，只可能比较变质的和未变质岩石中同一种微量元素的变化。一般是将活动性较低或基本不活动的元素作为原岩恢复的标志；而随变质作用进行其浓度呈有规律变化的元素，可作为变质作用特征的标志。例如 Ti、Zr、Ni 是常见不活动性元素，常常用于变质岩原岩恢复。

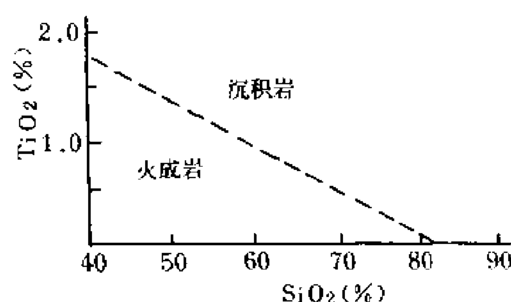


图 3.6　TiO_2-SiO_2 图解

TiO_2-SiO_2 图解(图 3.6)：沉积岩和火成岩中 TiO_2 和 SiO_2 含量呈负相关，但在 SiO_2 含量相同的情况下沉积岩一般比火成岩含有较高的 TiO_2。TiO_2-SiO_2 图解较多应用于前寒武纪长英质片麻岩(灰色片麻岩)成因研究，判断属于变质沉积岩或变质火成岩。该图对于区分碎屑沉积岩与中酸性火成岩效果较好，但对部分变质基性火山岩和杂砂岩及变质泥岩误差较大，也不适宜于含碳酸盐较多的岩石。

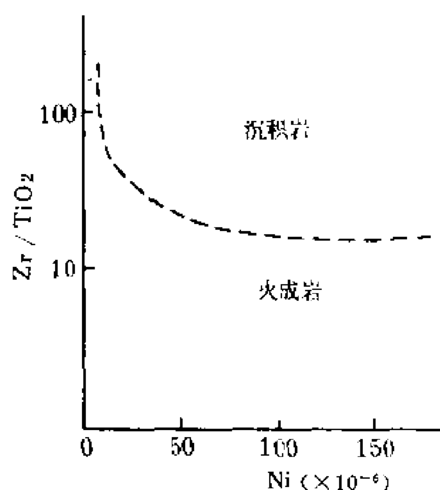


图 3.7　Zr/TiO_2-Ni 图解

Zr/TiO_2-Ni 图解(图 3.7)：图中 TiO_2 为百分含量，Zr、Ni 为 10^{-6}级；图中分界线是根据大量未变质火成岩和沉积岩的投影点划分的，利用三种相对不活泼元素，该图能比较准确地区别变质沉积岩和变质火成岩。但变质的火山碎屑-沉积岩可能分布在分界线火成岩区，且对钙质岩石区分效果也差。

La/Yb-REE 图解(图 3.8)：常用于角闪岩成因类型的划分标志，也常用于变质原岩识别。

在基性火成岩和火山沉积岩的区域变质作用过程中，稀土元素的重新分配具有等化学性质，不同类型斜长角闪岩的稀土元素组成差别较大。Балашов 等(1972)根据角闪岩稀

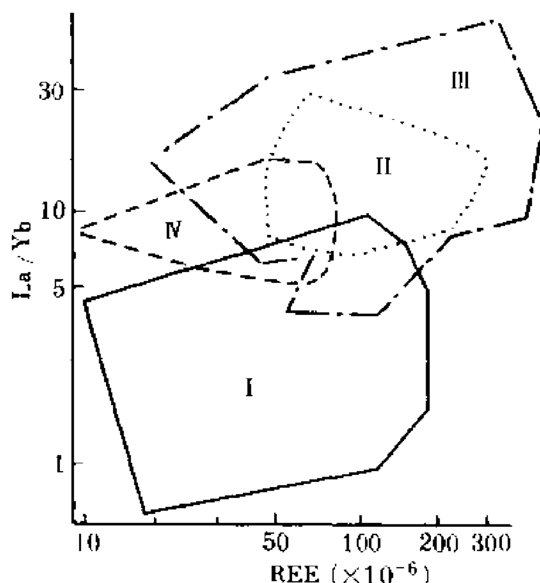


图 3.8　角闪岩与沉积岩的稀土元素组成

Ⅰ. 角闪岩区；Ⅱ. 砂质岩和杂砂岩；

Ⅲ. 页岩和泥质岩，Ⅳ. 碳酸盐岩区

土元素组成特征，将其划分为四种成因类型：

a)绿泥石-阳起石正变质岩：主要由橄榄岩-橄榄辉长岩-苏长岩系列的超基性岩变来，特点是稀土元素含量低；

b)正角闪岩，由大陆拉斑玄武岩、辉长岩、岛弧与洋壳拉斑玄武岩及碱性和亚碱性玄武岩变质而成，特点是轻稀土元素富集时，稀土元素含量高；

c)副角闪岩，由凝灰质砂岩、泥质或碳酸盐胶结的基性复矿物或少量矿物砂岩变质而成，特点是富轻稀土元素，稀土元素含量高；

d)交代角闪岩，由不同成分和成因的区域变质岩交代形成，稀土元素组成随被交代岩石类型而变化。

据此，Балашов 等(1972)用 La/Yb-REE 绘制了不同成因的角闪岩分区。总之，正角闪岩稀土元素含量略低，相对富重稀土元素，而副角闪岩恰相反。

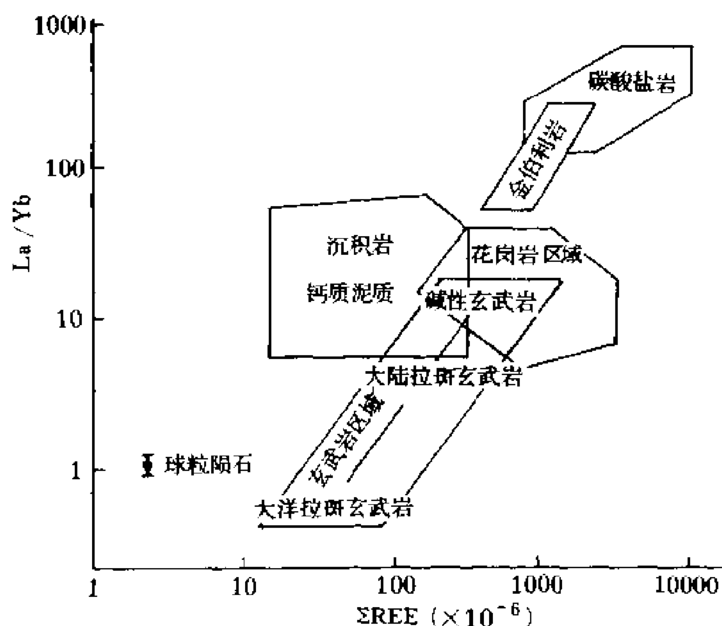


图 3.9　地壳不同类型岩石的 La/Yb-ΣREE 图解

用同一图解，Allegre 等(1978)给出了地壳不同类型岩石的分区。目前，该图也常用于识别变质岩的原岩(图 3.9)。

除上述图解外，正副角闪岩、原岩识别图还有 Zr-MgO；Cr-TiO_2；Cr-Mg 和 Ni-Mg 等图解，mg 为尼格里值。

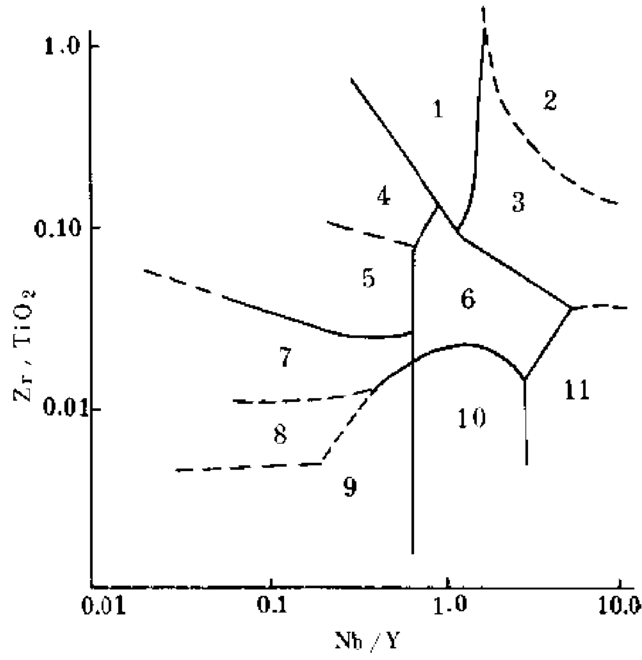


图 3.10　Zr/TiO_2-Nb/Y 图解

1. 碱流岩、白碱流岩；2. 响岩；3. 粗面岩；4. 流纹岩；5. 流纹英安岩、英安岩；6. 粗面安山岩；7. 安山岩；8. 安山岩/玄武岩；9. 亚碱性玄武岩；10. 碱性玄武岩；11. 碧玄岩、霞石岩

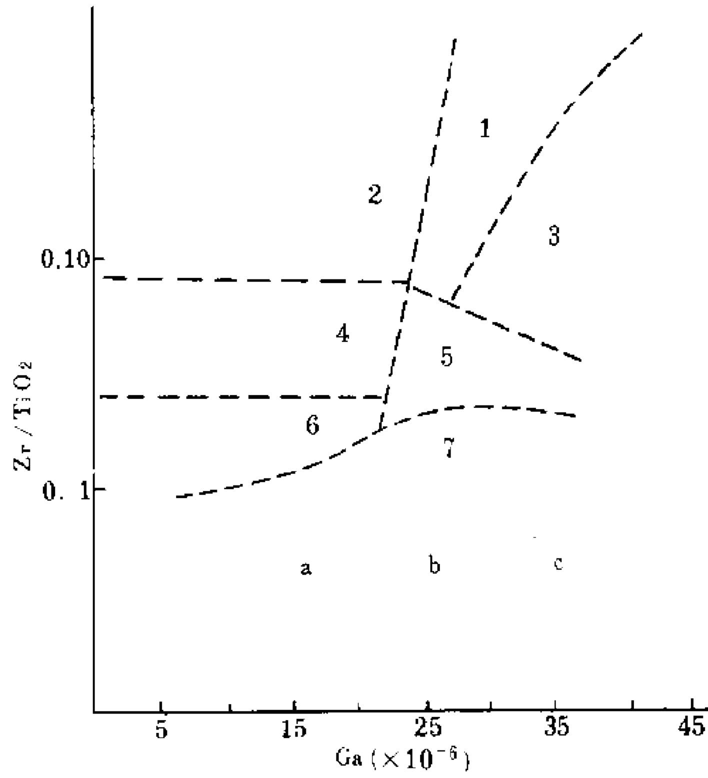


图 3.11　Zr·TiO_2-Ga 图解

1. 碱流岩；2. 流纹岩；3. 响岩，粗面岩；4. 流纹英安岩，英安岩；5. 粗面安山岩；6. 安山岩；7. a. 亚碱性玄武岩，b. 玄武岩，c. 碱性玄武岩

根据过渡族元素之间的相关程度也可区分正、副角闪岩。例如正角闪岩 Cr/Ni 弱正相关，副角闪岩则为弱负相关；V/Ba 在正角闪岩为负相关，在副角闪岩则不相关；V/Ti 在正角闪岩不相关，而在副角闪岩为弱相关等。

前寒武纪变质火山岩类型的划分，常用的微量元素有 Zr/TiO_2，Nb/Y 及 Ga/Sc 等，其中 Zr/TiO_2 值是很有意义的参数，一方面反映岩浆分异程度，另一方面反映岩浆岩的碱度。Nb/Y 则只受碱度影响而与分异作用无关。钪含量在碱性和亚碱性系列中随分异作用增强而含量增加，而 Ga 只在碱性系列中随分异作用增强而含量增加，在亚碱系列中变化不大。因此，Ga/Sc 值可作为分异程度指标，Nb/Y 作为碱度指标。根据上述特点建立了 SiO_2-Zr/TiO_2；SiO_2-Nb/Y；Zr/TiO_2-Nb/Y；Zr/TiO_2-Ce；Zr/TiO_2-Ga；Ga/Sc-Nb/Y 等图解。在这些图解中，不同类型火山岩有不同的分布区(图 3.10，3.11)。

二、沉积岩物质来源

沉积岩的物质来源是一个复杂的问题，它涉及到地表出露的各种岩石，如火成岩、变质岩和沉积岩，而且沉积岩的形成不是一次的，常常是经历了多阶段循环、混合的结果，因此，确定其物质来源较困难。目前常用岩石学对比分析、古地理环境恢复等方法，近年来又发展了用副矿物中微量元素含量分布对比分析方法，主要采用锆石、钛铁矿等。以砂岩为例，岩石中最稳定的矿物锆石和钛铁矿是探讨砂岩物质来源较为理想的副矿物，其特点是：在砂岩中分布较广，即在各种砂岩中都有不同含量的分布；与其他矿物比较，它们也最为稳定，在源岩物质经风化、剥蚀、搬运和成岩作用过程中均能保留下来并很少受蚀变作用。而它们的微量元素含量，如锆石中的铪，钛铁矿中 Cr、Ni、V、Cu、Mn、Mg 等对于不同岩石是较灵敏的指示剂。不同类型岩石中，锆石中的铪含量，特别是 Zr：Hf 值明显有差异，同一成因类型的不同侵入体之间也有差别。因此，以锆石或钛铁矿中微量元素含量分布进行源区探索较为有效。

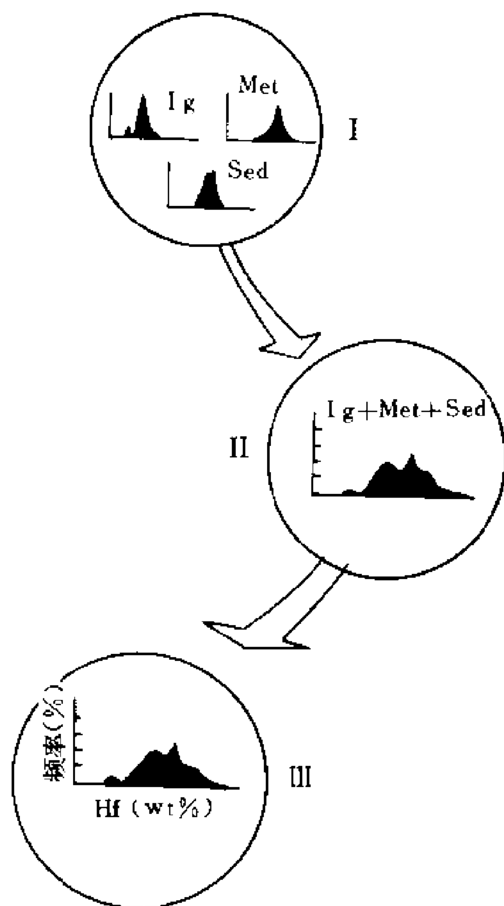


图 3.12　砂岩中锆石的铪分布与物质来源
I. 流域盆地；II. 第一种砂；III. 第二种砂；
Ig. 火成岩；Met. 变质岩；sed. 沉积岩

以锆石为例，可以设想一砂岩是经过两阶段形成，在一个流域盆地中，第一阶段的砂来自盆地中的火成岩、变质岩和沉积岩，每一种岩石的锆石都有它们自己特

征的铪浓度分布，三种岩石以不同的比例混合构成了第一阶段砂的锆石中铪的分布谱。当第一阶段砂被埋藏、成岩并上升，然后被剥蚀，将产生第二种砂。这种砂中所含铪的成分与第一种砂相似(图 3.12)，第一种砂称为第二种砂的直接源，流域盆地的有关岩石为其源岩。如果第二种砂在不同的沉积环境中沉积，如一部分在三角洲，一部分在深海，则可以通过比较这两种砂中锆石的成分来揭示它们之间的成因联系。两种相似的砂在锆石成分中应有相似的统计分布。成因上无关的砂岩所含锆石的铪的分布谱应不同，因为它们来自不同的直接源和源岩。

Owen(1987)曾对上杰克福克砂岩来源进行了研究，从不同露头采集标本选出锆石，对锆石中铪的频率分布进行了统计分析(表 3.6)并进行了非参数检验，与帕克伍德建造的砂岩进行了对比(表 3.7)，由表 3.7 可见，其 $H=2.66$，满足 $H<2.71$ 的要求(从统计来说当 $H>2.71$ 时，表明两组样品明显不同)，根据这两组砂岩中铪的分布特点，可以得出它们是来自一个单一的、均匀共同源区。对伊利诺斯的密西西比砂岩进行同样的分析并进行非参数检验，$H=1.98$，也表明了它们来源的同一性。

表 3.6　不同产出位置的锆石中铪的分析

组	颗粒数(个)	铪平均含量(%)	标准偏差	最小值	最大值
上杰克福克	353	1.37	0.24	0.68	2.32
帕克伍德	215	1.34	0.19	0.79	1.83
波茨维尔	322	1.18	0.27	0.46	1.95
IL 密西西比	595	1.31	0.23	0.46	2.01
	110	1.27	0.24	0.46	1.76

表 3.7　锆石中铪含量统计分布参数值

参数	上杰克福克比			
	帕克伍德	波茨维尔	IL 密西西比	
H	2.66	74.2	7.79	14.2

根据海水和淡水中含量差异显著的微量元素，可以区别海相和陆相沉积物。

B：现代海水中 B 为 4.7×10^{-6}，淡水中一般不含 B，内陆盐湖中硼含量较高。因此，海相沉积物硼含量高(100×10^{-6}或更高)，湖相沉积物硼含量最低，成盐潟湖相中含盐粘土硼含量可达 100×10^{-6}以上。Degens(1958)曾用硼、镓、铷含量关系来区分海相与淡水相沉积岩(图 3.13)。Potter 等(1963)则利用钒、硼含量区分海相与淡水相。图 3.14 是河北卢龙寒武系-奥陶系剖面沉积岩的硼、钒含量关系，它们明显分布于海相区。

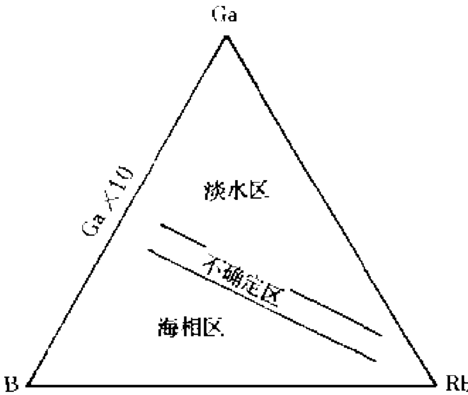


图 3.13　区分海相与淡水相的镓-硼-铷图解
(Degens，1958)

Sr/Ba：Sr 比 Ba 迁移能力强，淡水与海水

相混时，Ba 易成 $BaSO_4$ 沉淀，因此，在淡水沉积中 Sr/Ba<1，而在海相沉积中>1。

Sr/Ca：湖水和河水以 Sr/Ca 值低为其特征，海水则较大。

Rb/K 值和 V/Ni 值：海相均高于淡水相。

对于内陆区海相和非海相盐类沉积的判别关键是石盐中溴化物含量，正常海相蒸发岩中石盐含 50×10^{-6}—100×10^{-6}或更多的溴化物，而在溶液二次循环中重结晶和再沉淀的石盐（即非海相），其溴化物含量为 20×10^{-6}或更少，特别是当再循环水是非海相水时更是如此。上述特点是 Wilgus 等(1984)对美国西部三个盆地二叠系盐类沉积物的研究结果。

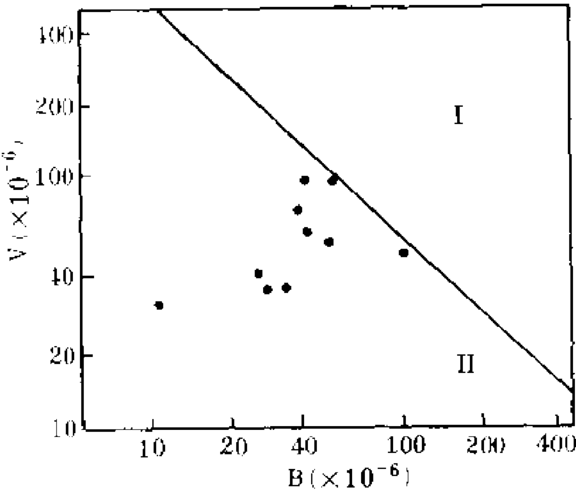


图 3.14 区分海相与淡水相的钒-硼图解(以河北卢龙为例)
(赵振华等，1987)
Ⅰ. 陆相区；Ⅱ. 海相区

Sr、Ni、Co、Mn、Ba 等可作为区分礁相和非礁相灰岩的指标元素。一般情况下非礁相灰岩中锶含量比礁相灰岩高得多（表 3.8）。

表 3.8 礁相和非礁相灰岩中锶含量对比($\times10^{-6}$)

礁复合体灰岩	盆地灰岩
300—400	1 800
200	600
67	500
100—200	500—3 000

对加拿大阿尔伯达泥盆纪灰岩的研究表明，非礁相灰岩中锶、钡、镍、钴、铬、钒含量比礁灰岩高得多。对日本高知县佐川地区灰岩研究也有类似结果，在上、中、下三层不同的灰岩中，中层为礁灰岩，微量元素含量最低，下层靠近陆侧形成，微量元素含量高；上层靠海形成，富 Sr、Mg、K（表 3.9）。

表 3.9 佐川地区灰岩中微量元素组成($\times 10^{-6}$)

层	上	中	下
基　质	微　晶	亮晶	微晶
样品数(个)	33	41	10
TiO_2	400	200	600
Mn	23	64	83
Sr	1 229	400	628
Ba	39	11	50
Zn	12.7	8.2	15.2
Na	148	89	245
K	909	29.6	1 033

第三节　岩浆分异演化程度

确定岩浆分异、演化程度，对探讨成岩过程和含矿潜力是很重要的内容。微量元素含量与组合特点可提供有关这方面的重要信息，基本原则是选择晶体化学性质相似的常量元素与微量元素对，或微量元素对。在这些元素对中，尽管它们的地球化学性质很相似，但随岩浆分异作用加强，它们的地球化学行为出现了一定差异，元素对中一元素含量增加，另一元素含量降低或增加缓慢。因此，这些元素对比值的变化反映了岩浆分异演化的程度。一般常用的元素对有 K/Rb，Li/Mg，Ga/Al，Ba/Rb，Rb/Sr，Nb/Ta，Zr/Hf，Ni/Co，U/Th 等，这些元素对在元素晶体化学性质上都很相似，常在矿物中发生类质同象置换，Rb、Ta、Hf、Ga 等随岩浆分异演化程度增强而含量增加，因而造成上述比值的规律性变化：

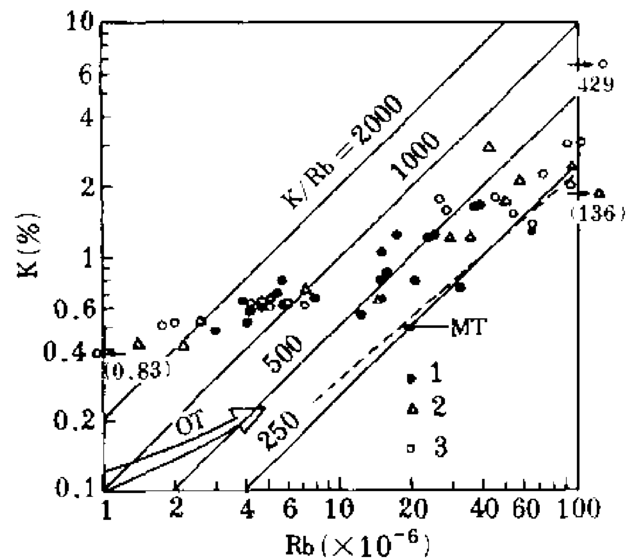


图 3.15　不同类型火成岩 K/Rb 值分布

1. 基性；2. 中性；3. 酸性；

OT. 海洋趋势；MT. 邵(Shaw)的主趋势

K/Rb：各种火成岩中 K/Rb 值列于表 3.10(图 3.15)中，随岩浆分异作用加强，Rb 明显富集，K/Rb 值明显降低。湖南香花铺浅花岗岩是典型实例，随岩浆分异作用加强，K/Rb 值明显降低(图 3.16)。

表 3.10　火成岩类典型的 K/Rb 值

岩　石　类　型	K/Rb
花岗岩、花岗闪长岩	50—350
流纹岩等	100—350
正长岩	250—700
玄武岩(拉斑玄武岩、大陆玄武岩)	150—1 000
玄武岩(拉斑玄武岩、海洋玄武岩)	450—2 000
超基性岩类(阿尔卑斯型、大陆超基性岩)	200—400

Rb/Sr：Sr 主要在岩浆早期阶段富集，Rb 恰相反。火成岩中 Rb/Sr 值随分异程度增强而增加。对南加利福尼亚岩基的研究表明(Nockolds，1953)，在岩浆早期演化阶段，Rb/Sr 值近于常数，平均值略小于 0.5。随着分异作用增强，Rb/Sr 值迅速增加到 10 以上(图 3.17)。

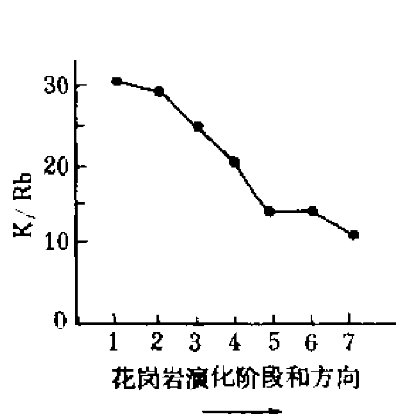


图 3.16　湖南香花铺花岗岩不同演化阶段 K/Rb 值

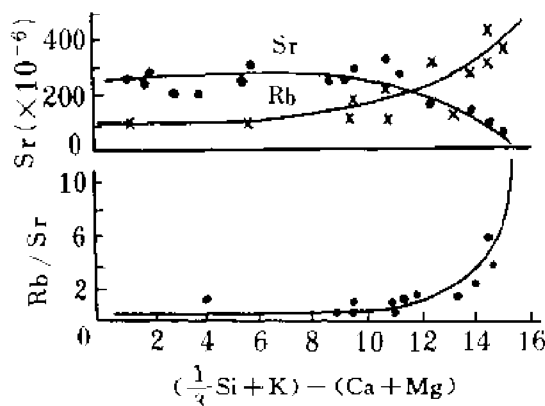


图 3.17　南加利福尼亚岩基花岗岩中锶含量与 Rb/Sr 值关系

Ba/Rb：Ba^{2+} 与 K^{2+} 大小相似，Ba—O 键比 K—O 键更具有共价特征。在岩浆演化过程中，Ba 趋于富集在晶出的高温钾矿物中，与挥发分 F 关系微弱；Sr 有类似特点；但 Rb 与 F 关系密切，随 F 一起迁移。因此，在分异程度高的岩浆中 Ba 减少而 Rb 增加，因而 Ba/Rb 可作为分异作用的指标，也是区分含矿与不含矿岩浆岩的指标。

Ba/Sr：随岩浆分异加强，该比值降低。

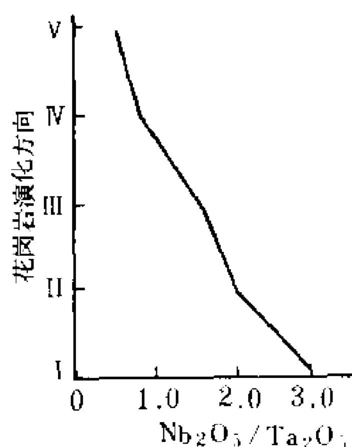


图 3.18　江西宜春花岗岩不同演化阶段 Nb_2O_5/Ta_2O_5 值

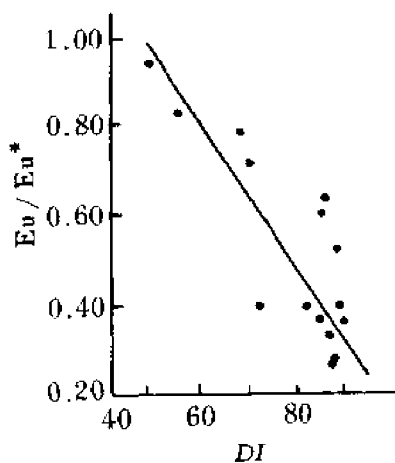


图 3.19　Eu 亏损与分异指数关系

Ni/Co：在岩浆分异过程中，Ni 比 Co 能较快地从流体中析出进入固相，Co 则相对富

集于残余相中。因此，随岩浆分异作用加强，Ni/Co 值降低。

Nb/Ta：铌和钽含量随超基性岩→酸性岩→碱性岩的演化而增大。在所有岩石类型中，Nb 含量均高于 Ta，但在岩浆结晶作用晚期，Ta 趋向富集，花岗岩中尤为明显，从早期相到晚期相，Nb/Ta 值逐渐减小(图 3.18)。

稀土元素也常应用于岩浆分异演化的研究。在一般情况下，稀土元素均属不相容元素，在岩浆演化晚期阶段富集，但不同的稀土元素分配系数有差异，特别是轻稀土与重稀土元素，随岩浆分异作用它们富集的程度不同。因此，以轻稀土元素中典型元素 La 或 Ce、与重稀土中典型元素镱的比值为参数，$(La/Yb)_N$ 或 $(Ce/Yb)_N$，常作为岩浆分异演化程度的指标。在一般基性、中基性体系中，随分异作用加强，$(La/Yb)_N$ 和 $(Ce/Yb)_N$ 增加，但在中酸性和酸性岩浆体系中则恰相反。Eu 亏损程度(Eu/Eu^* 或 δ Eu)常用作岩浆分异程度的指标，在一般情况下，随岩浆分异作用增强，Eu 亏损愈加明显(Eu/Eu^* 或 δ Eu 值降低)。Eu/Eu^* 与分异指数 *DI* 的关系(图 3.19)清楚地显示了这一特点(赵振华等，1981)。

第四节　成岩成矿作用的物理化学条件

成岩成矿作用的物理化学条件中最主要参数是温度、压力和氧逸度(f_{O_2})等。可以通过多种方法，如矿物对、包裹体测温和成分测定、稳定同位素组成(如氧、硫等)等获得这些参数，而微量元素含量与组合不失为一重要途径。

一、微量元素地质温度计

如前有关分配系数控制因素所述，分配系数与温度密切相关。由能斯特定律可知，在恒温恒压条件下微量元素 i 在两相 α、β 间的分配是一常数，将(2.11)式取对数可得：

$$\ln K = \frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{RT} \tag{3.1}$$

在恒压下对温度取偏微商得：

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R}\left[\frac{\partial(\mu_i^{0,\beta}/T)}{\partial T} \frac{\partial(\mu_i^{0,\alpha}/T)}{\partial T}\right] \tag{3.2}$$

式中

$$\frac{\partial(\mu_i^{0,\beta}/_T)}{\partial T} = -\frac{\overline{H_i^\beta}}{T^2}, \frac{\partial(\mu_i^{0,\alpha}/_T)}{\partial T} = -\frac{\overline{H_i^\alpha}}{T^2}$$

$\overline{H_i^\alpha}$，$\overline{H_i^\beta}$为微量元素 i 在 α 和 β 相中偏摩尔焓，$\Delta H = \overline{H_i^\alpha} - \overline{H_i^\beta}$故可得下式

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{3.3}$$

积分后得：

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B \tag{3.4}$$

当在讨论范围内 ΔH 可视为常数时，分配系数 K 与温度的倒数成线性关系，该式即为微

量元素在共存矿物之间分配可作为地质温度计的理论基础。一个理想的地质温度计应具有尽可能大的 ΔH。

在实际应用中，往往是用实验方法测得 ΔH 和 B 值（由不同温度条件测得分配系数值，用最小二乘法计算 ΔH 和 B 值）。实例如下：

Ni 在辉石和橄榄石中的分布可得出下述关系：

$$\ln K = 8.45/T + 7.65 \tag{3.5}$$

Rb 在金云母和透长石中的分配系数与温度关系式：

$$\ln K = 406/T + 0.091 \tag{3.6}$$

Se 在方铅矿和闪锌矿间分配，关系式为

$$\ln K = 2857.1/T - 1.26 \tag{3.7}$$

表 3.11 中列出了一些分散元素在硫化物中分配与温度的关系式。

表 3.11　分散元素在硫化物中分配与温度的关系

编号	分配系数	地质温度计		温度范围（℃）
		按摩尔分数	按重量%	
1	$K_{CdS}^{Sp:gn}=\frac{CdS_{Sp}}{CdS_{gn}}$	$\lg K=\frac{2\,080}{TK}-1.47$	$\lg K=\frac{2\,080}{TK}-1.08$	600～890
2	$K_{CdS}^{Wz:gn}=\frac{CdS_{Wz}}{CdS_{gn}}$	$\lg K=\frac{2\,080}{TK}-1.83$	$\lg K=\frac{2\,080}{TK}-1.54$	600～890
3	$K_{MnS}^{Sp:gn}=\frac{MnS_{Sp}}{MnS_{gn}}$	$\lg K=\frac{1\,410}{TK}-0.40$	$\lg K=\frac{1\,410}{TK}-0.01$	600～850
4	$K_{MnS}^{Wz:gn}=\frac{MnS_{Wz}}{MnS_{gn}}$	$\lg K=\frac{1\,890}{TK}-0.74$	$\lg K=\frac{1\,890}{TK}-0.35$	660～850
5	$K_{Se}^{Sn:Sp}=\frac{PbSe_{gn}ZnS_{sp}}{PbS_{gn}ZnSe_{sp}}$	$\lg K=\frac{2\,850}{TK}-1.24$	$\lg K=\frac{2\,850}{TK}-1.33$	600～890
6	$K_{se}^{Sn:Cp}=\frac{PbSe_{gn}}{Cu_{0.526}Fe_{0.526}Se_{sp}}$	$\lg K=\frac{3\,410}{TK}-2.83$	$\lg K=\frac{3\,410}{TK}-3.10$	300～595
7	$K=\frac{Co_{po}\%}{Co_{py}\%}\times 0.75$		$T=\frac{1\,859}{\lg K+3.544}$	600～300
8	$K=\frac{Ni_{Po}\%}{Ni_{Py}\%}\times 0.75$		$T=\frac{2\,808}{\lg K+3.69}$	500～300
9	$K=\frac{Co_{Cp}\%}{Co_{Py}\%}\times 1.53$		$T=\frac{774}{\lg K+1.844}$	500～300
10	$K=\frac{CdS_{Sp}}{CdS_{gn}}$		$T=\frac{1\,663}{\lg K+0.702}$	890～350
11	$K=\frac{MnS_{Sp}}{MnS_{gn}}$	$T=\frac{1\,663}{\lg K+1.092}$	$T=\frac{1\,299}{\lg K-0.099}$	890～350
	$K=\frac{Co_{Po}\%}{Co_{Cp}\%}\times 0.48$	$T=\frac{1\,299}{\lg K+0.921}$	$T=\frac{1\,087}{\lg K+1.704}$	600～300

Sp. ZnS；gn. PbS；Wz. 纤锌矿；Cp. CuFeS；Po. FeS；Py. FeS_2；1—6. Bethke et al.，1971；7—11. Безмен и дру-

稀土元素在造岩矿物中的分配行为也获得了定量关系资料，如在安山质和玄武质体系中石榴子石分配系数与温度的关系有：

安山质体系：$\lg K_{Yb}^{石/熔}=2\ 620/T-0.55$

玄武质体系：$\lg K_{Yb}^{石/熔}=1970/T-0.39$

其他稀土元素也获得了与 Yb 类似的定量关系式。

在一个大气压下，1 150—1 400℃斜长石的稀土分配系数与温度的关系(Drake，1975)为：

$$\ln K_{La}^{斜/熔}=7\ 000/T-6.40$$

$$\ln K_{Nd}^{斜/熔}=2\ 900/T-4.22 \tag{3.8}$$

$$\ln K_{Eu}^{斜/熔}=-2\ 360/T-1.54$$

$$\ln K_{Y}^{斜/熔}=-7\ 700/T-1.16$$

$$\ln K_{Lu}^{斜/熔}=3\ 200/T-5.40 \tag{3.9}$$

在天体化学研究中，挥发性元素 Bi、Tl、In 等含量特征可给出各类陨石、月球和地球的形成温度(见第四章第一节)。

二、微量元素地质压力计

与分配系数对温度的关系类似，在恒温条件下，分配系数与压力的关系为：

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T=\frac{-\Delta V^0}{RT} \tag{3.10}$$

该式是微量元素地质压力计的基础。在理论上微量元素压力计应基于 ΔH 小和 ΔV 大的反应。与地质温度计类似，分配系数与压力的关系式也是通过实验测得。例如，实验证明，在 300—700℃范围内，闪锌矿中 FeS 含量是压力的函数：压力越高，FeS 含量越低(图 3.20)。压力对与黄铁矿和六方磁黄铁矿平衡的闪锌矿成分的影响可由下式表示：

$$\frac{\partial N_{FeS}^{闪锌矿}}{\partial P}=\frac{1}{\gamma_{FeS}^{闪锌矿}}\left(\frac{d\alpha_{FeS}}{dP}-\alpha_{FeS}\frac{d\ln\gamma_{FeS}^{闪锌矿}}{dP}\right) \tag{3.11}$$

式中 N 为 FeS 分子百分数，γ 为活度系数，α 为活度，P 为压力。在测得闪锌矿中 FeS 含量后，可在图 3.20 中查出闪锌矿形成时的压力。

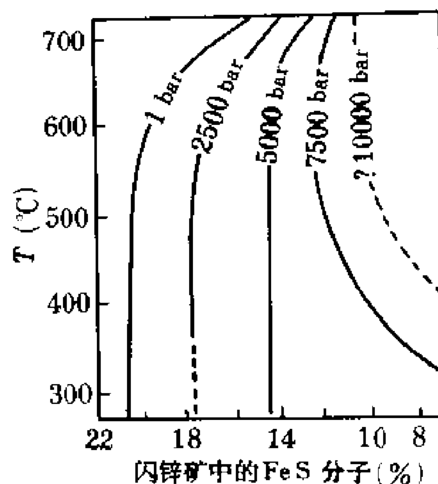


图 3.20 Fe-Zn-S 体系中压力、温度和 FeS 的关系

矿床的剥蚀深度也反映在微量元素组成上，这是基于矿物中微量元素组成随岩体的深度而有规律变化，随深度减小与随深度增加的元素比值可以指示矿体剥蚀深度。

例如锡石随形成深度增加铟含量降低，Nb 增加，可将 In/Nb 值作为判断指标，该值越低，剥蚀深度越大。在多金属矿床中，方铅矿中锑含量随深度增加而降低，Bi 则相反，Sb/Bi 值可作为指标，Ag/Au 值也有同样作用，在钾长石中，铷含量随深度增加而减少，Ba 则增加，Rb/Ba

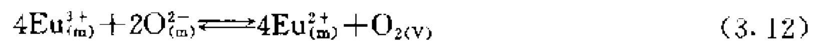
值是一标志。在黑云母中则为 Li/Sc。

在矿床某些矿物中，随深度增加而含量增加或减少的元素往往不是一种，而是多种，为了提高判别效果，可采用多种元素相加或相乘作为指标。例如，在稀有金属黑云母花岗岩中，随深度增加含量降低的元素有 Li、Rb、Cs，含量增加的元素有 Sc、Zn，因此采用(Li+Rb+Cs)/(Sc+Zn)或 Li・Rb・Cs/Zn・Sc 值来判断。黑云母中氟含量也可估计稀有金属花岗岩的剥蚀强度。

三、氧化还原状态

在研究体系氧化还原状态时，定量地确定体系的氧逸度(f_{O_2})是最为重要的。变价元素在不同样品中的分布可提供氧逸度的重要资料。

在熔体中，稀土元素铕异常是由于 Eu 呈 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 形式存在，其氧化还原反应可表示为下式：



$$4Eu^{3+}_{(m)}+2O^{2-}_{(m)} \rightleftharpoons 4Eu^{2+}_{(m)}+O_{2(V)} \tag{3.12}$$

式中 m 和 V 分别代表熔体相和气相，该式的平衡常数为：

$$K=\frac{a^4_{Eu^{2+}_{(m)}} \cdot f_{O_{2(v)}}}{a^4_{Eu^{3+}_{(m)}} \cdot a^2_{O^{2-}_{(v)}}} \tag{3.13}$$

可见，在硅酸盐熔体及结晶产物中，Eu^{2+}/Eu^{3+} 值明显与氧逸度有关，因而 Eu^{2+}/Eu^{3+} 可作为氧的计量计。温度、压力和成分对 Eu^{2+}/Eu^{3+} 也有影响，当该式写成浓度形式时：

$$\lg \frac{[Eu^{2+}]_m}{[Eu^{3+}]_m}=-\frac{1}{4}\lg f_{O_2}+\frac{1}{4}E^*_{Eu} \tag{3.14}$$

E^*_{Eu}在给定 T、P 和熔体成分时是一常数，可视为相对还原电位：

$$E^*_{Eu}=\frac{4F\Delta E^*_{Eu}}{2.3RT}-\lg\beta_{Eu}+2\lg a_{O^{2-}} \tag{3.15}$$

式中 ΔE^0_{Eu}是在熔体中以氧为标准铕的标准还原电位，β_{Eu}是 Eu 离子活度和溶解度系数的比值。

当以 $\lg[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$对 $\lg f_{O_2}$ 作图时，可以得到一条直线，直线的斜率为－0.25，截距为$\frac{1}{4}E^*_{Eu}$。温度和体系成分(β_{Eu}，$a_{O^{2-}}$)影响 Eu，结果使截距改变而形成一组相似的互相平行的直线(图 3.21)。

直接测定 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的浓度在技术上是有困难的，Philpotts 等(1970)提出了计算矿物和熔体中 Eu^{2+}、Eu^{3+} 浓度的方法。如果 Eu 在两个共存相(i、j)中达到平衡，则 Eu^{2+}和 Eu^{3+}浓度可由分配系数得出。Eu^{3+}的分配系数 $D^{i/j}_3$ 可用其相邻稀土元素 Sm、Gd 分配系数经内插求得，Eu^{2+}的分配系数 $D^{i/j}_2$ 可用锶的分配系数代替。由此可计算 j 相中 Eu^{3+}的浓度 $C_{j\cdot 3}$。

$$C_{j\cdot 3}=\frac{C_{i\cdot Eu}-D^{i/j}_{Sr}\cdot C_{j\cdot Eu}}{D^{i/j}_3-D^{i/j}_{Sr}} \tag{3.16}$$

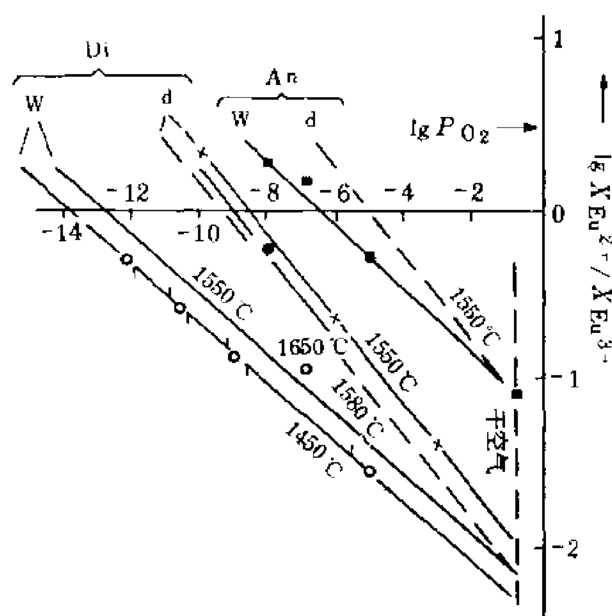


图 3.21　钙长石(An)和透辉石(Di)熔体在淬火玻璃中 Eu^{2+}/Eu^{3+} 与氧分压和温度的关系

(Möller,1984b)

虚线代表由理论上的斜率和计算所得出的依赖关系

例如,当斜长石与熔体平衡时,上式可写为:

$$C_{m\cdot 3}=\frac{C_{Pl\cdot Eu}-D_{Sr}^{Pl/m}\cdot C_{m\cdot Eu}}{D_{3}^{Pl/m}-D_{Sr}^{Pl/m}} \tag{3.17}$$

式中 $C_{i.Eu}$,$C_{j.Eu}$,$C_{Pl.Eu}$,$C_{m.Eu}$分别为相 i、j,斜长石和熔体中铕的总浓度,可以直接测定。

由上式计算得出玄武岩基质的 Eu^{2+}/Eu^{3+}值为 0.03－2.6,长石斑晶为 1.8－8.5。

Eu 在斜长石和共存熔体之间的分配受氧逸度和温度的控制。Drake(1975)根据实验资料导出了斜长石和岩浆熔体中 Eu^{2+}/Eu^{3+}值的经验氧逸度计。实验表明用锶的分配系数代替 Eu^{2+}的分配系数,由钐和钆的分配系数内插求得 Eu^{3+}的分配系数是可靠的。

在硅酸盐熔体中 Eu^{2+}/Eu^{3+}值与氧逸度具有以下平衡关系:

$$EuO_{液}+\frac{1}{4}O_{2气}=EuO_{1.5液} \tag{3.18}$$

将该反应的平衡常数 K_1 整理后可得:



$$\lg f_{O_2}=-4\lg\frac{[EuO_{液}]}{[EuO_{1.5液}]}-4\lg K_1 \tag{3.19}$$

在这种硅酸盐熔体中晶出的斜长石,其平衡关系为:



$$\begin{aligned}&EuO_{液}+SiO_{2液}+EuAl_3SiO_{8斜}\\&\rightleftharpoons EuO_{1.5液}=AlO_{1.5液}+EuAl_2Si_2O_{8斜}\end{aligned} \tag{3.20}$$

其平衡常数为 K_2,由上述两式可得出

$$\lg f_{O_2} = -4\lg \frac{[EuAl_2Si_2O_{8斜}]}{[EuAl_3SiO_{8斜}]} + 4\lg \frac{[SiO_{2液}]}{[AlO_{1.5液}]} - 4\lg K_1/K_2 \tag{3.21}$$

Drake(1975)根据月海玄武岩 $SiO_2/AlO_{1.5}$摩尔分数比计算表明，由 $SiO_2/AlO_{1.5}$变化对氧逸度造成的影响和氧逸度测定方法误差相比是可以忽略不计的。另外，熔体中 $EuO/EuO_{1.5}$活度比和斜长石中 $EuAl_2Si_2O_8/EuAl_3SiO_8$ 活度比，正比于两相中 Eu^{2+}/Eu^{3+} 活度比，因此式 3.21 可简化为：

$$\lg f_{O_2} = -4\lg \frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}} + A \tag{3.22}$$

Drake(1975)的实验结果得出了 Eu^{2+}/Eu^{3+} 与氧逸度的回归方程为：

液体中　$\lg f_{O_2} = -4.55(\pm 0.17)\lg Eu^{2+}/Eu^{3+} - 10.89(\pm 0.19)$

斜长石 $\lg f_{O_2} = -4.60(\pm 0.18)\lg Eu^{2+}/Eu^{3+} - 3.86(\pm 0.27)$　　(3.23)

根据这个关系式对月球及地球上许多岩石形成的氧逸度(f_{O_2})进行了计算(表 3.12)。

表 3.12　由 Eu^{2+}/Eu^{3+} 值计算的氧逸度

(Drake，1975)

岩石类型	T(℃)	$\left(\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}}\right)_{液}$	$\lg f_{O_{2液}}$	$\left(\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}}\right)_{斜}$	$\lg f_{O_{2斜}}$	$\Delta\lg f_{O_2}$
碱性玄武岩	1 284	0.16	−7.3	3.2	−6.2	+1.1
碱性玄武岩	—	0.064	−5.5	—	—	—
安山岩	1 302	0.11	−6.5	4.7	−7.0	−0.5
安山岩	—	0.85	−10.6	—	—	—
玄武岩	1 302	0.23	−8.0	2.0	−5.2	+2.8
玄武岩	1 358	0.19	−7.6	12.0	−8.8	−1.2
英安岩	1 167	2.6	−12.8	69.0	−12.3	+0.5
碱性玄武岩	1 175	0.15	−7.1	16	−9.4	−2.3
碱性玄武岩	—	0.13	−6.9	—	—	—
安山岩	1 369	0.40	−9.1	—	—	—
安山岩	1379	0.029	−3.9	1.8	−5.0	1.1
流纹英安岩	—	0.30	−8.5	—	—	—
安山岩	1 276	0.75	−10.3	13	−9.0	+1.3
朱维纳斯	—	33*	−17.8	190	−14.3	+3.5
月海玄武岩	—	2.2*	−12.4	43	−11.4	+1.0
月海玄武岩	—	2.1*	−12.4	34	−10.9	+1.5
穆尔县	—	—	—	490	−16.2	—
火成碎屑英安岩	1 014	0.40	−9.1	21.7	−10.0	−0.9
火成碎屑英安岩	1 069	0.24	−8.1	8.21	−8.1	0.0
火成碎屑英安岩	994	0.25	−8.2	12.0	−8.8	−0.6
火成碎屑英安岩	986	0.098	−6.3	5.34	−7.2	−0.9
火成碎屑英安岩	8 00	0.20	−7.7	23.1	−10.1	−2.4
火成碎屑英安岩	1 000	0.27	−8.3	13.6	−9.1	−0.8
火成碎屑英安岩	1 073	1.09	−11.0	48.0	−11.6	−0.6
火成碎屑英安岩	1 340	1.27	−11.4	47.1	−11.6	−0.2
碱性玄武岩	1 165	0.11	−6.5	8.21	−8.1	−1.6

对于斜长石，氧逸度对铕的分配系数的控制是非常明显的(图 3.22)，氧逸度愈低，斜长石对铕的分配系数愈大。

对于其他变价元素如 Cr、V 也发现其分配系数与氧逸度有密切关系，例如 Cr 在低钙

辉石中分配系数随氧逸度降低而减小(图 3.23)。

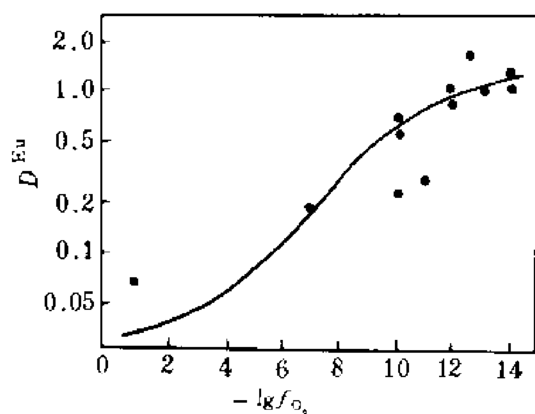


图 3.22 斜长石的 D^{Eu}(对数坐标)对 $\lg f_{O_2}$ 图

(Irving,1978)

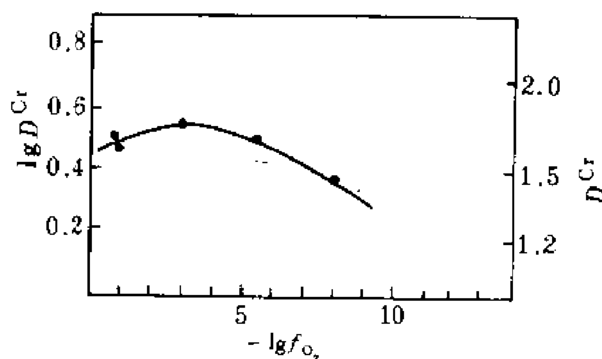


图 3.23 钙单斜辉石 $\lg D^{Cr}$对 $\lg f_{O_2}$ 图

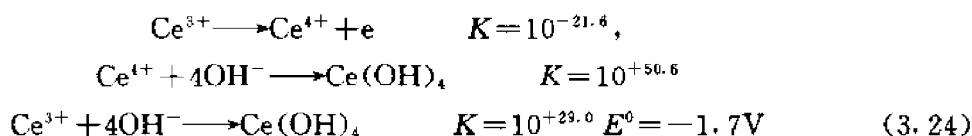
(Irving,1978)

除上述外,其他一些变价元素比值(同一元素的不同价态)也常用作体系氧化还原状态的指标。例如,Fe^{2+}/Fe^{3+},$Fe^{2+}>Fe^{3+}$为还原环境,反之则为氧化环境。V^{3+}/V^{5+}也类似。

对沉积岩、沉积自生矿物(如海绿石等)及化石中变价元素(如 Ce、U、Th)的分析,对于恢复古环境是很典型的指标。

U、Th 是地球化学性质相似的元素对,铀有 U^{4+}、U^{6+}两种价态,U^{4+}较稳定而 U^{6+}活泼,易形成络离子迁移。在还原条件下 U^{4+}易形成不溶化合物沉淀,使 Th/U 值增加,而在氧化条件下 Th/U 值降低。因此,沉积剖面中 Th/U 值系统变化可反映环境的氧化还原特征。

铈有 Ce^{3+}、Ce^{4+}两种价态,在弱碱性条件下,$Eh=0.3V$ 时,Ce^{3+}氧化为 Ce^{4+},这种条件相当于大多数天然水溶液。图 3.24 为 25℃、1bar 时有关铈的 *Eh*-pH 图解。在海水的 *Eh*-pH 范围内,Ce^{3+}很容易转变成 Ce^{4+},Ce^{4+}的化学性质明显不同于其他三价稀土离子,易形成难溶的 $Ce(OH)_4$ 而与其他稀土离子分离,形成海水中特征的铈亏损。Sprin(1965)和 Ehridch(1968)曾提出了 $Ce(OH)_4$ 对海水中 Ce^{3+}氧化的控制基本原理和公式:

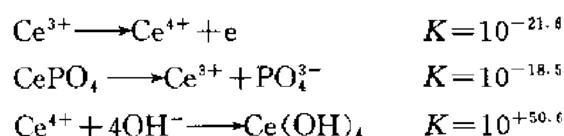


$$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e \qquad K=10^{-21.6},$$

$$Ce^{4+} + 4OH^{-} \longrightarrow Ce(OH)_4 \qquad K=10^{+50.6}$$

$$Ce^{3+} + 4OH^{-} \longrightarrow Ce(OH)_4 \qquad K=10^{+29.0}\ E^0=-1.7V \tag{3.24}$$

Liu 等(1988)提出了铈的磷酸盐模式,认为 PO_4^{3-} 对 Ce 起重要作用,是海水中络合铈的主要阴离子。根据 $CePO_4$ 与海水 pH,P_{O_2}-P_{CO_2}等关系式,Ce 与$(OH)^-$结合发生沉淀后海水中仍有 Ce,Ce 与 PO_4^{3-} 结合,$CePO_4$ 的稳定常数是 $10^{18.5}$,因此可得到:



$$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e \qquad K=10^{-21.6}$$

$$CePO_4 \longrightarrow Ce^{3+} + PO_4^{3-} \qquad K=10^{-18.5}$$

$$Ce^{4+} + 4OH^{-} \longrightarrow Ce(OH)_4 \qquad K=10^{+50.6}$$

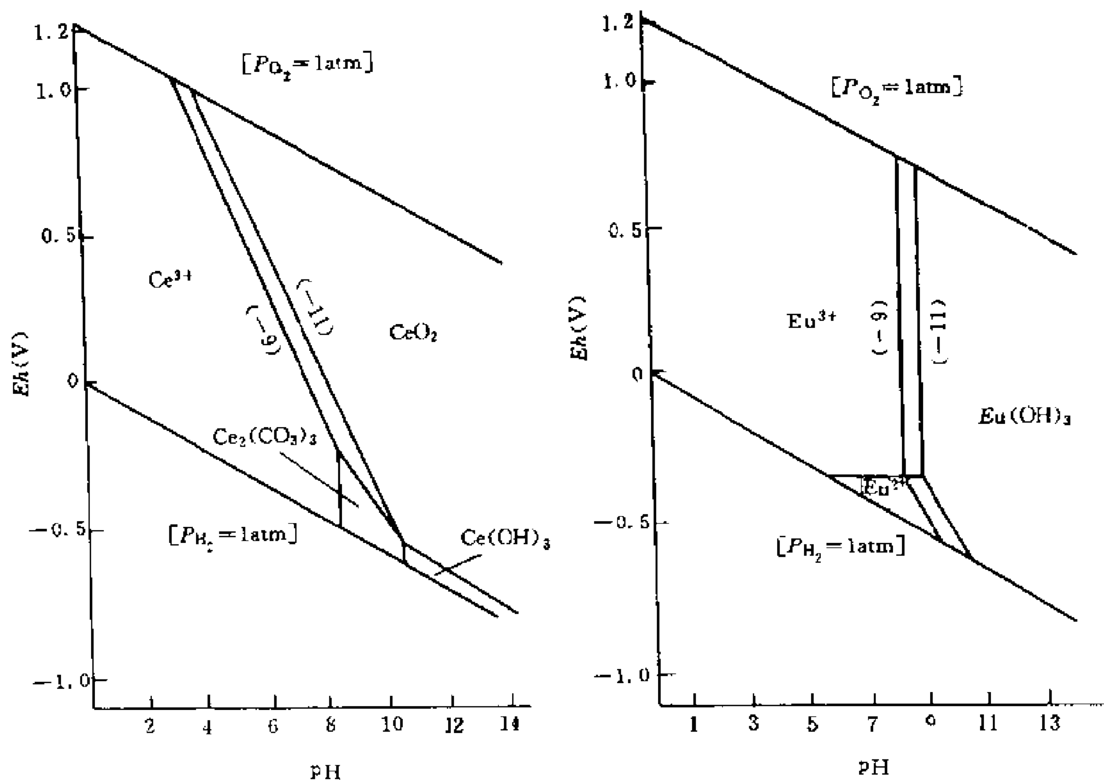
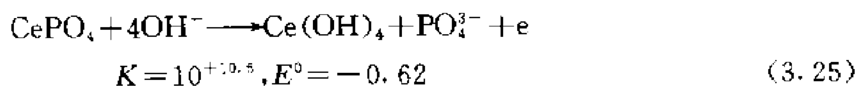


图 3.24　25℃、1bar 时铈、铕的 Eh-pH 图
(Brooking, 1983)



$$CePO_4 + 4OH^- \longrightarrow Ce(OH)_4 + PO_4^{3-} + e$$

$$K = 10^{+10.5}, E^0 = -0.62 \qquad (3.25)$$

海水是一复杂体系，纯水的标准氧化还原电位 1.23V 是不适用的，一般情况下海水表面平均温度 10℃，pH=8.1　P_{O_2}=0.2。计算表明，海水中所观察到的铈总浓度可以用 a_{CePO_4} 近似，由此可得到关系式：

$$\lg Ce \sim \lg a_{CePO_4} = 13.2 - 0.25\lg P_{O_2} - 3.0pH \qquad (3.26)$$

pH 与 P_{CO_2} 有关，对于现代海洋 P_{CO_2}=0.00032atm。由

$P_{CO_2}=K[H^+]^2/[Ca^{2+}]$关系，可以得出下式：

$$pH = 5.05 - 0.50\lg P_{CO_2} - 0.50\lg(Ca^{2+}) \qquad (3.27)$$

将 3.27 式代入 3.26 式中可得出：

$$\lg C_{Ce} \sim \lg a_{CePO_4} = -1.95 - 0.25\lg P_{O_2} + 1.50P_{CO_2} + 1.50\lg Ca^{2+} \qquad (3.28)$$

3.26 式和 3.28 式给出了海水中铈的浓度与海水的氧分压、二氧化碳分压的定量关系。

Liu 等(1988)对深海钻探计划所采大西洋和太平洋沉积物的铈浓度分布研究表明，南大西洋在 56Ma 时从还原环境变为氧化环境，而在北大西洋这种变化发生在 132－148Ma。在太平洋白垩纪－第三纪界线上下 1Ma 范围内没有发生明显氧化还原变化。由

于铈的浓度与海水的 pH、P_{CO_2} 有关，因此由海相碳酸盐铈浓度测量可给出古环境，如计算表明 240Ma(早三叠纪)的 P_{CO_2} 为现代 P_{CO_2} 的 1.9 倍。

Shimizu 等(1977)对深海钻探计划的燧石样品和大陆上出露的燧石样品进行了稀土分析(图 3.25)，可以看出所有深海钻探燧石样品均出现较明显 Ce 亏损(Ce/Ce * 0.2—0.3)。取自加拿大安大略(年龄 2.0—2.4Ga)和日本中部三叠纪—侏罗纪的燧石则恰相反，都有小的铈正异常或无 Ce 异常。对现代海洋中铈的分布研究表明，在一些相对封闭的海洋，如黑海，没有发现 Ce 异常，而深海铈亏损是较明显的。上述结果表明加拿大和日本陆地的燧石是在沿海、边缘海或被陆地封闭的海中沉积的。

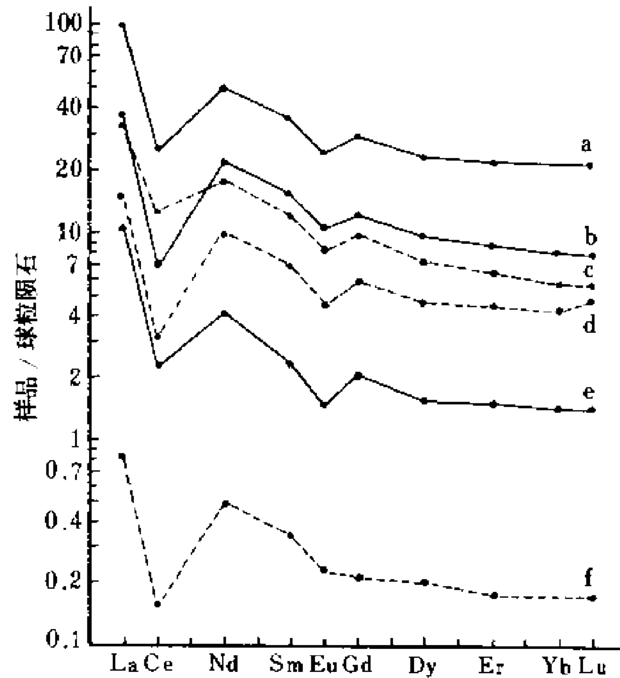


图 3.25 深海燧石(a、b、c、e)和从深海钻孔放射虫软泥中分离出的硅质微体化石(d、f)的稀土元素分布模式

(Shimizu et al.,1977)

Nagasawa 等(1987)对南非斯瓦施兰系(巴布顿地区)早前寒武纪(太古宙)燧石进行了稀土分析，发现其稀土元素含量都很低，均没有明显 Ce 亏损，轻、重稀土元素含量比 $(La/Yb)_N$ 随年龄变年轻而增加，表明本区燧石是在还原或弱氧化环境下形成的。现代海洋中 Ce^{4+}/Ce^{3+} 浓度比为 10^{-17} 数量级，Ce^{3+} 的浓度可表示为：

$$[Ce^{3+}]=2.3P_{O_2}^{-1/4}\exp(0.44-3pH) \qquad (3.29)$$

当 $[Ce^{3+}]$ 增加 100 倍时，可以消除海水中铈亏损，这需要 P_{O_2} 减少 10^{-8} 倍。由于现代 $P_{O_2}=0.2$atm，在 $P_{O_2}=10^{-9}$atm 条件下形成的燧石不出现 Ce 亏损。地球早期气圈 P_{O_2} 值的数量级一般为 10^{-13} 土，看来 10^{-9} 这个值是基本合适的，表明太古宙燧石是在还原的沉积环境中形成的。

海绿石是较典型的自生矿物，分别选择潮湿和干燥条件下的典型地层中的海绿石进

行稀土元素分析(Kazakov,1983),可以发现海绿石中铈分布主要有两种不同的类型,在潮湿岩性带海绿石铈含量最高,而在干燥岩性带海绿石铈含量最低。这主要是由于在干燥条件下风化作用造成Ce呈四价,其氢氧化物易沉淀而不易迁移进入海盆所造成的。在干燥地区海绿石中稀土元素总含量平均值比潮湿地区相对减少,因此,用吸附作用(Nd-Sm较为特征)、溶解度(Y-Dy较为特征)和对这两种作用较为惰性的镧,以及在吸附作用中增加的元素Ce(Ce-Nd-Sm)构成三角图解(图3.26),可以较清楚地将干燥和潮湿条件下的海绿石区分开。这对于判断前寒武纪时期沉积环境特点更有意义。

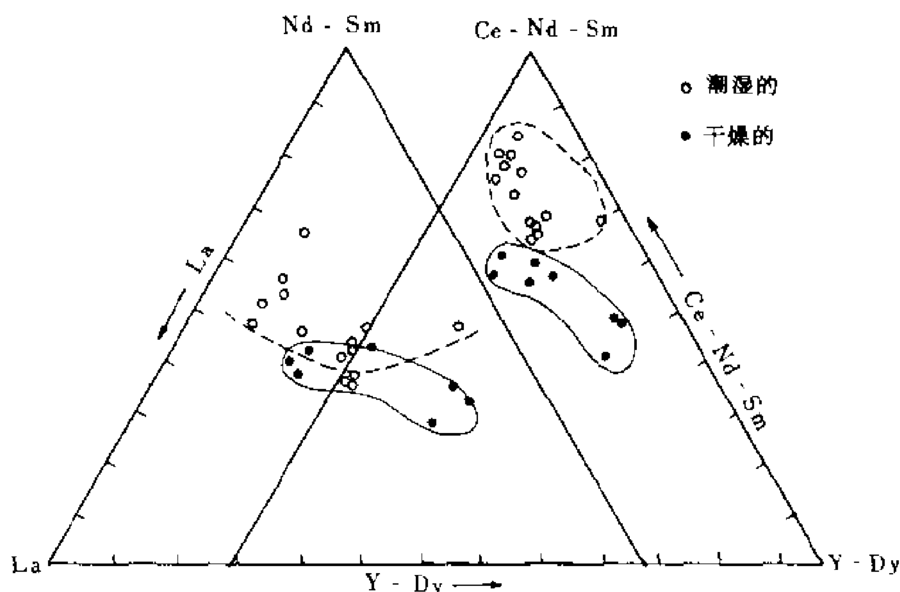


图 3.26 潮湿和干燥条件下海绿石中稀土元素的关系
(Kazakov,1983)

四、成矿溶液的性质研究

在矿床形成作用研究过程中,例如硫化物矿床,水与硫的来源可用同位素方法测定,但金属的来源确定是很困难的。一般认为金属来源是:岩浆岩的分异作用;热流相与岩石相互作用(水/岩相互作用),由于蚀变作用而从岩石中获取金属。微量元素,特别是稀土元素可以作为水热体系中发生的蚀变反应的示踪剂。蚀变(水/岩相互作用)的特点可由溶液的微量元素比值或稀土元素分布模式反映出来,而溶液又会影响矿床的稀土元素分布模式。在水热体系中与岩石起反应的水热溶液的稀土元素浓度受岩石中的稀土元素浓度、岩石与溶液之间稀土元素的分离习性和发生蚀变反应的类型所控制。因此,溶液的稀土元素组成可反映原始岩石的矿物学、被溶液所蚀变的岩石相和溶液的化学成分的特征。当溶液发生沉淀形成化学沉积物(如硫化物、含铁建造等)时,这种化学沉积物的稀土元素组成就可以提供形成它的水热体系历史的指标。

对斑岩型铜、钼矿床，热液铀矿床和深海沉积铁锰矿床的稀土元素地球化学研究，可作为成矿溶液性质探索[热液体系历史、迁移金属离子的阴离子种属(Cl^-，F^-，CO_3^{2-})]的实例。Taylor(1982)对斑岩型Cu、Mo、Sn矿床不同阶段蚀变作用过程中的稀土元素组成特点进行了研究，发现矿化的钾质蚀变花岗闪长斑岩与未矿化的花岗闪长斑岩相比轻稀土元素和中间稀土元素富集而重稀土元素亏损(图3.27)。当岩浆体系比例下降，大气降水比例增加时，即大气降水-水热溶液体系出现青盘岩化和绢英岩化叠加，体系的温度、pH值降低，流体/岩石比例增加，这时所有稀土元素发生淋滤。大气降水-热液体系的继续发展产生了绢英岩化叠加在先前组合之上，导致所有稀土元素逐渐淋失，特别是最轻和最重稀土元素及Eu淋失(图3.28)。这种特点表明，当活化的成矿元素沉淀时，应伴有开始阶段被淋滤的最轻和最重稀土元素的同时富集，例如对科罗拉多斑岩钼矿的研究，将矿化样品与围岩相比较，轻稀土元素中等富集，重稀土元素强烈富集(图3.29)，也表明存在F^-和CO_3^{2-}的络合作用。在斑岩矿床中引起绢英质蚀变的大气降水-热液体系对所有稀土元素的淋滤和活化作用，表明这种流体也可引起Cu、Mo、Sn、W等成矿金属活化和富集。

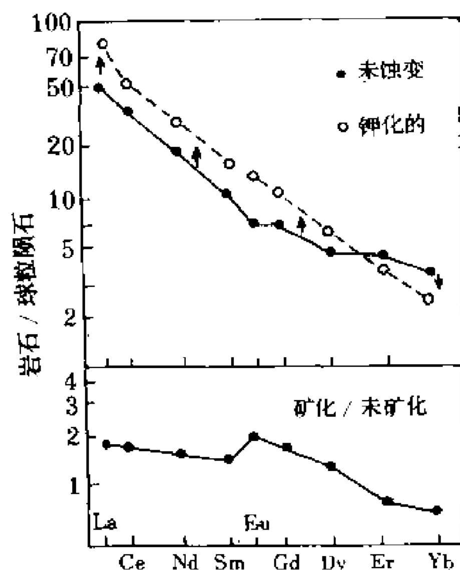


图3.27 蚀变与未蚀变，矿化与未矿化花岗闪长斑岩稀土元素组成比较

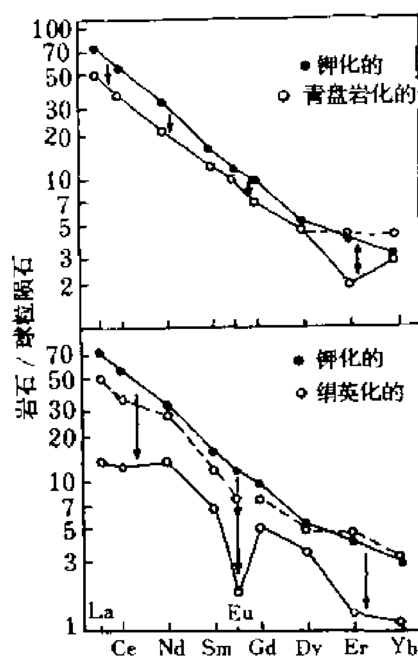


图3.28 花岗闪长斑岩钾化蚀变并具青盘岩化叠加的球粒陨石标准化REE分布(上图)
绢英叠加在早期钾化和钾化-青盘岩化组合的球粒陨石标准化REE分布(下图)

在低温热液体系中，重稀土元素和铀有明显相关，铀的沉积伴随着重稀土元素的明显富集，Tb、Dy尤为富集，轻稀土元素强烈亏损，表明CO_3^{2-}是铀迁移的唯一重要的阴离子，$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$和$[RE(CO_3)_3]^{3-}$等络离子是最可能的。

在高温条件下可以与长英质火山活动有关的铀矿化为例，矿带与相邻的未矿化流纹质火山岩相比较，所有稀土元素(Eu除外)都富集了2.5—3.5倍。如上所述，重稀土元素

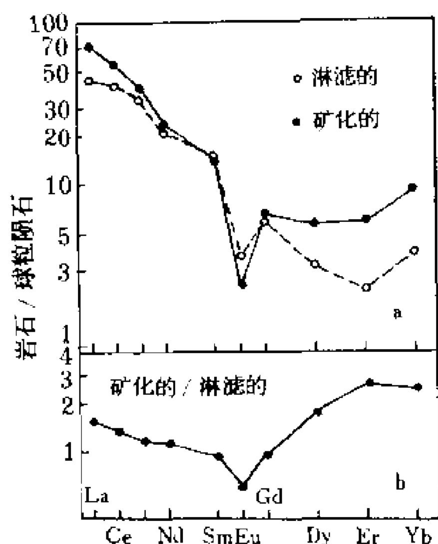


图 3.29 科罗拉多克莱梅克斯强绢英化蚀变斑岩围岩和邻近强矿化辉钼矿脉的球粒陨石标准化 REE 分布(a)和矿化脉和相邻的绢英化蚀变围岩之间的 REE 比率(b)

的富集可以碳酸盐配合作用解释，而对于轻稀土元素的富集需要用 Cl^- 的存在解释，即在高温环境中 CO_3^{2-}、Cl^- 等阴离子都是热液流体中重要的组分，这已被高盐度包裹体的存在所证明。

Graf(1977)对新布伦瑞克含铁建造及块状硫化物矿床的研究表明，矿体的稀土元素分布模式与海水不同，这表明它不单纯是由海水沉积物的沉积作用产生的，必须涉及某些外部来源，最可能的是热水溶液，这种溶液通过水/岩相互作用从岩石中提取金属。这种反应以一种逐步方式改变岩石，稀土元素分布模式和溶液的金属含量随时间“和谐”地改变，因此，可用电子计算机模拟来估计溶液-岩石所形成的稀土元素分布模式。

除上述稀土元素外，某些微量元素如 Rb(K/Rb 值)也用于成矿溶液变化的指标。

K/Rb 值不仅可以作为岩浆演化程度和花岗岩类矿床成矿作用的指标，对于火山成因的块状硫化物矿床也可作为水热流体来源的标志，不列颠哥伦比亚森内卡块状硫化物矿床就是一个实例。对斑岩铜矿中铷的分布特征研究为此提供了依据。研究表明铷在不同蚀变带中分布不均匀，铷的正异常存在于遭受钾质蚀变、绢云母蚀变或青盘岩蚀变带内，而钾的异常只出现在钾质蚀变带及绢云母蚀变带内，铷的异常范围超越矿体界限。这样就造成了在蚀变岩石中 K/Rb 值明显低于背景值，这是由于富铷的水溶液相造成了蚀变及矿化，这种水溶液是由结晶的岩浆分离出来的。实验表明花岗岩熔体 K/Rb 值和与其共存的水溶液相的 K/Rb 值相似，自一富铷的残余熔体中分离出来的水溶液相也应该具有低的 K/Rb 值。相反，在海水中由于吸附和阳离子交换作用，Rb 比 K 更牢固地吸附在粘土颗粒上，因此，海水的 K/Rb 值高达 3 167。对于火山成因的块状硫化物矿床，其下盘地层通常由多孔的海底泥石流和爆发角砾岩组成。如果下盘蚀变是由灼热海水与其反应而产生的，则在蚀变的碎屑岩石中就会形成高的 K/Rb 值，因而可利用 K/Rb 值区别是与岩浆水反应造成的蚀变或是由灼热的海水与其反应造成的蚀变。

在受水热蚀变的岩石中，K/Rb 值的变化很大程度上依赖于岩石/水比例、温度、pH 值及反应时间的长短等因素以及新鲜岩石和水溶液相中钾和铷的相对含量。由岩浆分离结晶产生的流体，铷含量比母岩浆高，具有低的 K/Rb 值，受这种流体蚀变的岩石 K/Rb 值也低。

当岩石孔隙度较低时，大气水受热与岩石作用，岩石/水比例很大，Rb 显著被淋滤，形成低 K/Rb 值的水溶液相，这时就难以用 K/Rb 值来区分由岩浆水形成的和由受热大气降水所形成的矿床。而对于海底爆发角砾岩，岩石/水比例很小，即使 Rb 大量被淋滤，海水的高 K/Rb 值仍得以保留，蚀变岩石必然具有高的 K/Rb 值，表明水热流体大部分由海水组成。

在判断成矿流体性质或来源时，应用稀土元素也取得了有意义的成果。著名的澳大利亚布罗肯希尔超大型 Pb-Zn 矿的成矿流体来源一直存在争议，有火山热液、建造水、下降对流海水、地幔热液等不同认识。Lottermoser(1989)对该矿床的喷气岩进行了稀土元素分析，其稀土元素组成特点是富 Eu 和轻稀土元素，贫重稀土元素(图 3.30a)，这种特点与太平洋中脊的热液流体很相似(图 3.30b,1)，而与海水和建造水明显不同(贫轻稀土元素、Eu、Ce，富重稀土元素)，这些特点排除了海水和建造水作为成矿流体的可能。

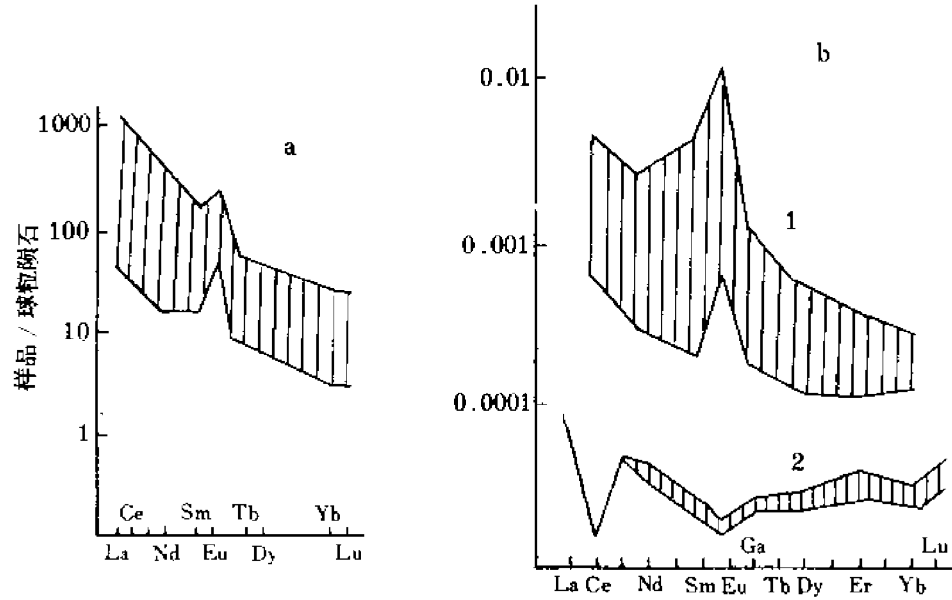


图 3.30 布罗肯希尔超大型 Pb-Zn 矿与洋中脊的热液和海水稀土元素组成对比
(Lottermoser，1989)
a. 布罗肯希尔矿体附近喷气岩；b. 1. 东太平洋中脊热液流；2. 海水

应该指出的是，近几年来在成矿流体研究中开始应用放射成因同位素锶和钕，这是因为长期以来矿床学家们采用的是氢氧稳定同位素，它们所监视的实质上是成矿溶液中溶剂的行为和流体的来源，而且尽管 $\delta^{18}O$-δD 图解确定大气降水的存在较容易，但区分变质水和岩浆水是困难的，因为它们的投影区相互重叠，并由于化学反应和冷却所产生再平衡而使流体失去原始同位素特征。而锶、钕同位素适于讨论成矿流体中溶质(成矿元素)的来源。因为它们与成矿元素同作为溶质存在于成矿流体中，故锶、钕的来源可作为成矿元素来源的重要指示。目前常用的是矿床中富锶的矿物(磷灰石、萤石、方解石、钠长石)和富稀土矿物(萤石、磷灰石、方解石)(赵振华，1993 a、b、c)。

五、特殊成矿作用的微量元素地球化学标志

除了传统的成矿作用外，近年来在一些大型-超大型矿床中发现了一些具有重要意义的特殊成矿作用，如生物成矿、地外天体撞击成矿、地幔交代作用成矿和热水沉积成矿等。这些特殊成矿作用的识别，常借助于微量元素地球化学，特别是微量元素与同位素地球化

学相结合。

（一）地外天体撞击成矿

地外天体撞击地球，造成地球生物大灭绝，这已是地学界普遍关注的课题，地外天体撞击地球产生岩浆活动而形成矿床，已发现实例并引起矿床学界的关注，其中特别重要的是微量元素与同位素地球化学的密切结合。著名的加拿大萨德伯里超大型铜镍矿床，产于层状杂岩体中。传统认为该矿床是由来自地幔的岩浆分异作用形成。Dietz(1964)根据杂岩体周围震裂锥地形，其轴部朝向侵入体中心部位，岩体下盘存在角砾岩化带等特点，提出该矿床的形成源于陨石对地球的冲击。这种观点在时隔 24 年后由 Faggart 等(1988)再次提出，他们获得的钐-钕同位素组成及稀土元素组成资料表明，除了由于陨石冲击造成外，其他任何原因都难以解释。他们采集的全岩和矿物样品的钐-钕同位素组成，给出等时线年龄为 1 840±21Ma，该年龄值与锆石 U-Pb 年龄非常一致。由此获得的 $\varepsilon_{Nd}(T)$值为－7.54±1.1，在钕同位素演化线上，萨德伯里所有测定样品均落在地壳趋势线上(图 3.31)。另一方面，萨德伯里杂岩体的稀土元素组成也显示了与典型地壳平均样品北美页岩 NASC 完全相似(图 3.32)，即富轻稀土元素，Eu 中等亏损。上述特点表明，萨德伯里杂岩来源于地壳，15 个测定样品的钕模式年龄 T_{DM} 范围 2.41—2.79Ga，平均 2.56±0.13Ga。这个年龄与萨德伯里下部基底的变质火山岩和沉积岩一致。萨德伯里杂岩体钕模式年龄与成岩年龄这样大的时间差(近 820×10^6a)也不能用“直接由地幔熔融产生”解释。因此，由上述资料，合理的解释是在 1.8Ga 时，由于陨石冲击地壳，使 2.5Ga 左右年龄的变质火山岩和沉积岩(上部陆壳)发生熔融，形成萨德伯里杂岩体而成矿。

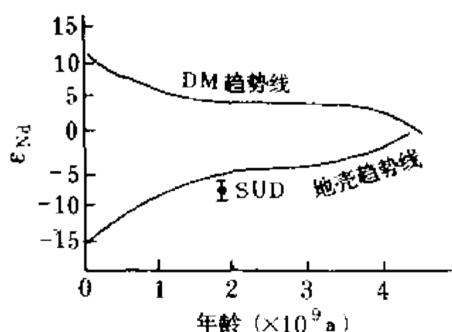


图 3.31 萨德伯里杂岩在钕同位素演化线上的位置

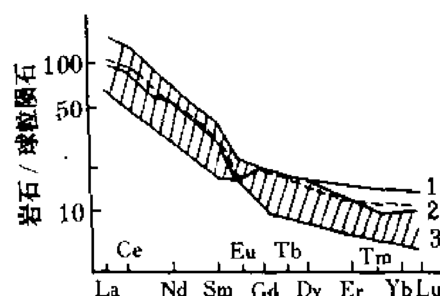


图 3.32 萨德伯里杂岩的稀土元素组成

1. 北美页岩；2. 半岛山脉岩基混合物；3. 萨德伯里杂岩范围

（二）地幔交代作用与成矿

地幔的不均一性表明，上地幔在物质成分上表现为一个个的地球化学块体，有亏损的，也有富集的，其中那些富集某些金属并易被析出的富集上地幔区，很可能成为某些大

型-超大型矿床的源区。因此，识别富集地幔是近代地球化学研究的引人注目的课题。富集地幔是地幔发生交代作用的地区，除了具有特征的钕、锶、铅同位素组成外，在微量元素组成上也很有特征（详见本书第四章第四节）。表 4.16 及附表 3-4 列出了原始地幔、交代地幔的微量元素组合，可见，交代地幔富含不相容元素 K、Rb、Sr、Ba、LREE、Nb、P、U、Th、Zr 等含水相矿物（金云母、角闪石等）和无水相矿物（锆石、磷灰石、金红石等）。实验表明，高压下富水流体是不相容元素有效的搬运介质，因此，许多超大型矿床与地幔交代作用有关。例如，澳大利亚布罗肯希尔超大型 Pb、Zn 矿就是一例，其矿石含大量碳酸盐、萤石和氟磷灰石；富含大离子亲石元素 U、Th，而 Fe、S 含量低；富轻稀土元素（LREE）和 Eu，贫重稀土元素（HREE）；方解石、萤石、磷灰石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.716±3；显示非均质来源；与海底喷气矿床有相似的垂直分带，即由底盘向上、向外 Cu、Ca、Zn、P 降低，Pb、Ag、Mn、F 增加。这些特点表明，布罗肯希尔下面是一个交代的早元古代地幔。我国白云鄂博超大型 Fe-REE-Nb 矿床的形成也与地幔交代作用有关，其主要特点是：强烈富轻稀土元素、Nb、碱质、挥发分（F、P）和其他不相容元素，Sm/Nd 值异常低（0.066—0.168，平均 0.107）。不相容元素的异常富集难以与普通地幔源相联系。特殊的同位素组成也指示了地幔交代作用的存在，例如，其矿物（独居石、黄河矿、易解石、氟碳铈矿、钠闪石、褐帘石、霓石、磷灰石等）的 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 范围为 0.02949—0.1401，平均为 0.06171，明显低于地壳平均值 0.12。稀土氟碳酸盐的碳、氧同位素组成明显不同于寄主的白云岩（$\delta^{13}C$ −3.9‰—−5.33‰，平均 −4.83‰，$\delta^{18}O$ 6.39‰—+12.71‰，平均 10.46‰），这些特征表明其成矿流体非传统概念上的地壳热液，而是富含 CO_2 的地幔流体，白云鄂博稀土矿的成因与地幔流体交代作用（富集地幔）有关（曹荣龙，1993）。与此类似的还有内蒙古巴尔哲超大型稀土-铌-锆矿床，该矿床与钠闪石花岗岩有关，在面积仅 0.35km^2 的小岩株中富集了近百万吨稀土，数百万吨锆，数十万吨铌和数万吨铍、钽，金属的这种超常富集不可能用普通地幔熔融产生的岩浆作用解释。稀土及同位素的组成特点：稀土元素总含量高，最高达 4 000×10^{-6}，相对富含重稀土元素，$(La/Yb)_N$1.4—8.9，在强矿化部位 $(La/Yb)_N$ ~1，Eu 强烈亏损，Eu/Eu* 0.03—0.04，形成较典型的稀土四分组模式。锶同位素异常低，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始值为 0.698；钕同位素 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值高，为 0.512706—0.512761；$\varepsilon_{Nd}(T)$ +1.90‰—+2.05‰；$\delta^{18}O$ 0‰—−4.5‰，明显低于花岗岩平均值。这些特点表明，巴尔哲超大型稀土、稀有金属矿床的形成与地幔交代作用有关。白云鄂博及巴尔哲超大型矿床的分布与产出很可能受大陆板内热点控制。

正是基于上述原因，地幔在成矿中的作用愈来愈受到关注，28 届国际地质大会设立了“地幔在成矿中的作用”专题，第 8 届国际矿床成因协会讨论的重点课题之一是“上地幔成分及结构在大矿床、矿床群和矿带成因分布中的可能作用”。

（三）热水沉积成矿

热水沉积是近 20 年大规模海洋调查所发现的。已先后在现代海洋中发现 60 多处，调查确认热水活动形成的金属堆积具有极为重大的经济价值，并可成为解释古代类似矿床成因的钥匙，被认为是继板块学说之后最重大的地质成果。目前，已获得了一系列识别热水沉积的地球化学标志。Hekinian（1985）分析现代太平洋中脊各类型热水沉积物的银、

砷含量高，$Ag 5\times10^{-6}$—186×10^{-6}，平均 37×10^{-6}，$As 45\times10^{-6}$—1253×10^{-6}，平均 252×10^{-6}。Maxching(1982)在研究了现代大洋热水沉积物的微量元素特征后指出，Sb 和 As 可作为区别热水沉积物与正常沉积物的标志，热水沉积物 As 含量 200×10^{-6}，$Sb 7\times10^{-6}$，而远海沉积物和成岩富金属层分别为 10×10^{-6}和 2×10^{-6}—3×10^{-6}。Набоко 等(1983)测定堪察加 1975—1976 年裂隙喷发玄武岩火山锥的喷气冷凝中微量元素含量(10^{-6})：As：150—250；Ag：20—60；Sb：2 060—38 800；Sn：1 100—1 300；喷气交代岩中 As：0—1 000；Sb：0—200；Sn：0—350。Rona 等(1983)曾对洋底热泉进行分析，并用海水在 350℃与玄武岩反应，将热水与普通海水对比发现，Si、Ba、Cu、Zn、H_2S、Mn 发生强烈富集(富集系数$>10^2$)，Rb、Li 富集 10—100 倍。稀土元素组成也很特征，与普通海水相比，热水稀土元素含量高(高约一个数量级，但远比球粒陨石低)，并相对富集 Eu，与北美页岩相比，Ce 出现亏损，重稀土元素相对富集。

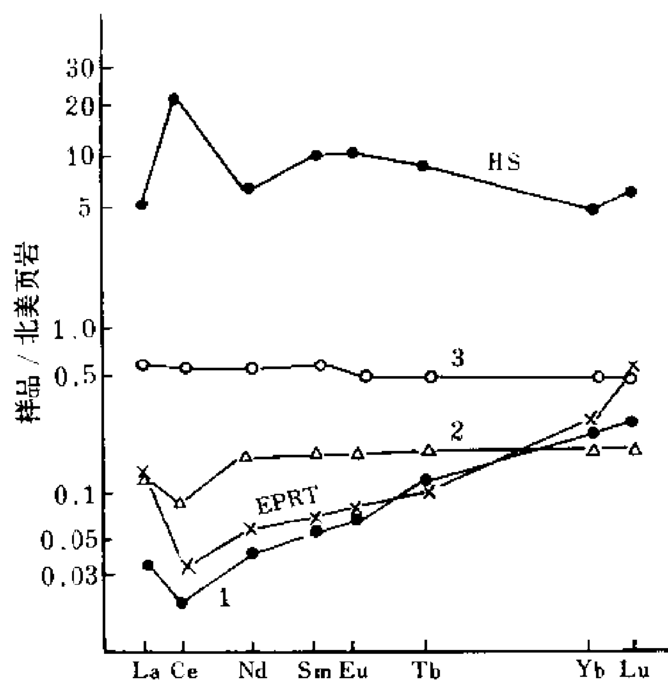


图 3.33 重晶石层围岩的稀土元素分布模式

(涂光炽，1987)

EPRT，现代盐水沉积物；HS. 现代水成沉积物；1. 藻硅岩；2. 白云岩；3. 黑色页岩

综上所述，Ag、As、Hg、Sb、Ba、REE 可作为判别热水沉积的标志元素。例如，凡口、栖霞、银硐子等矿床中 Ba、Ag、As、Sb、Hg 富集，出现独立银矿床，重晶石、锑、砷硫化物或硫酸盐普遍发育，凡口矿床中 Hg 达综合利用标准；金顶超大型 Pb、Zn 矿，出现辰砂；西成型 Pb、Zn 矿的 Ag、Sb、Hg、As、Ba 含量明显高，较本底高几倍到几十倍。上述特征指示了这些矿床的热水沉积作用。对我国湖南新晃重晶石矿的围岩藻硅岩稀土元素组成分析显示与现代大洋型热水沉积相似(图 3.33)，在 Cr-Zr 关系图上分布于热水沉积趋势线上(图 3.34)，这些特点说明藻硅岩属热水沉积成因(涂光炽，1987)。周永章(1990)根据 As、Sb、

Ag 富集(分别为 16×10^{-6}、90×10^{-6}、0.8×10^{-6}),分别为沉积岩的 1.8、90、11.4 倍,和稀土元素亏损($\Sigma REE 13\times10^{-6}$)的特点,论证了广西丹池盆地相硅岩属典型热水沉积,并认为主要成矿元素 Sn 部分来源于含 SiO_2 的热水溶液,而在广东河台金矿田前寒武纪矿源岩中包含了古地热系热水沉积,热水沉积参加了金在矿源岩形成阶段的初步富集。

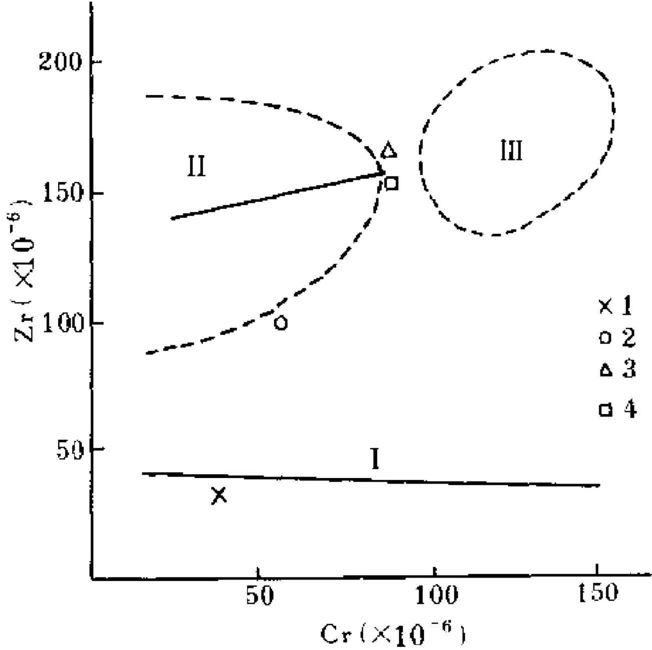


图 3.34 重晶石围岩的 Cr-Zr 关系

(涂光炽,1987)

1. 藻硅岩;2. 黑色页岩;3. 页岩平均值;4. 深海沉积粘土平均值;Ⅰ. 现代热水沉积物趋势线;Ⅱ. 现代水成沉积物趋势线及集中区;Ⅲ. 现代水成岩含金属沉积物分布区

第五节 矿石和脉石矿物中微量元素分布的矿床地球化学意义

在矿床地球化学研究中,除对全岩(矿体围岩、矿石)进行微量元素分析外,对组成矿石的矿石矿物和脉石矿物分别进行微量元素含量、分布及组合研究,可提供有关矿质来源、矿液性质、矿床成因、矿体剥蚀深度等许多重要的地球化学信息。

一、矿石矿物

许多常见的金属硫化物(如黄铁矿、闪锌矿、方铅矿)及稀有元素矿物(如铌铁矿、独居石等)中微量元素分布特征具有重要的矿床地球化学意义。下面仅以黄铁矿为例予以说明:

黄铁矿:黄铁矿是许多矿床中的遍在性矿物,属 NaCl 型结构,Fe—S 之间为共价键。CoS_2、NiS_2 和黄铁矿 FeS_2 是等结构的,但由于离子半径差异,钴、镍类质同象置换铁可使

黄铁矿晶胞参数发生变化，单位晶胞加大(FeS_2 为 5.42 Å，CoS_2 为 5.53 Å，NiS_2 为 5.69 Å)，FeS_2 与 CoS_2 可形成连续固熔体，而与 NiS_2 所形成的固熔体是不连续的。如果把钴、镍置换铁而引起黄铁矿晶胞参数发生的变化称为晶胞系数，则在高温条件下，晶胞系数小的钴比大的镍优先进入黄铁矿晶格，使之富集钴，Co/Ni>1，而低温下镍则比钴较易进入黄铁矿晶格，Co/Ni<1。硒在黄铁矿中可部分置换硫，硒在热液中含量一般较高，在内生条件下硒置换硫较容易，因此，与火山活动有关的矿床中黄铁矿 S/Se 值明显降低。

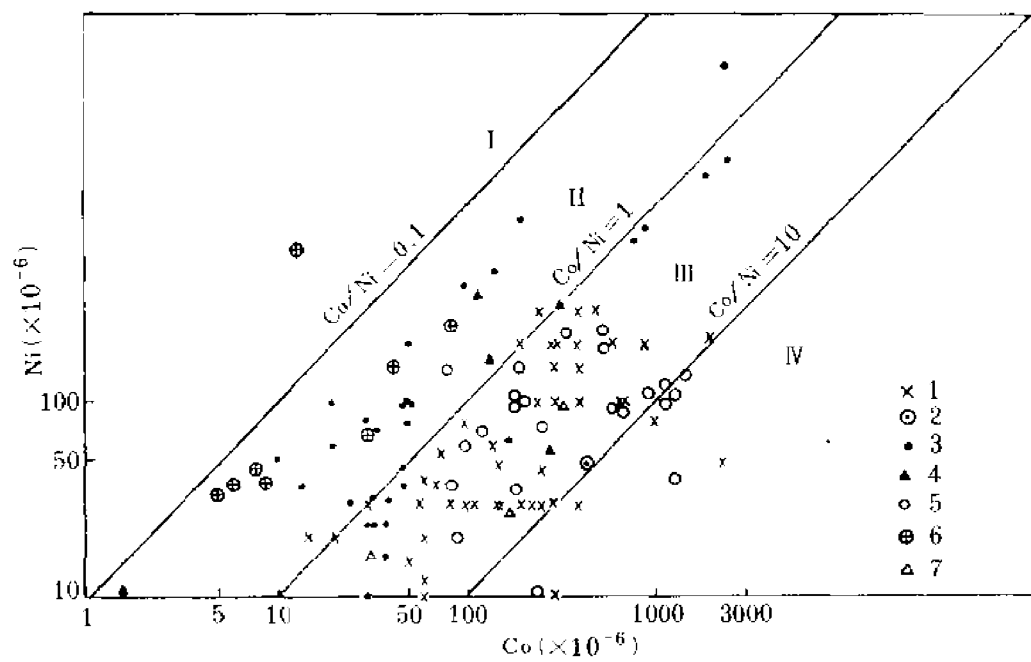


图 3.35　层控黄铁矿矿床 Co、Ni 含量关系

(赵振华等，1987)

1. 陆相火山岩型；2. 海相火山岩型；3. 沉积改造型；4. 沉积-变质-混合岩化型；5. 岩浆热液型；6. 煤系和页岩中的黄铁矿；7. 沉积-岩浆气液叠加；Ⅰ、Ⅱ区为沉积和沉积改造区；Ⅲ、Ⅳ区为岩浆和热液区

根据上述黄铁矿中 Co、Ni、Se 等微量元素地球化学特征，它们在黄铁矿中的含量及 Co/Ni、S/Se 值已被广泛用于矿床地球化学研究。对于沉积成因矿床 Co、Ni、Se 含量均较低，硒含量一般为 0.5×10^{-6}—2×10^{-6}，Co/Ni<1，S/Se 值很高(几万—十几万)。而与火山活动有关的矿床或岩浆矿床，Co、Se 含量增加(Se 含量一般>20×10^{-6})，Co/Ni 值增加，一般情况下大于 1，S/Se 值明显降低(<15 000)。在变质矿床中也有类似的情况，随变质程度增加 Co、Ni、Se 含量增加，Co/Ni>1，S/Se 值降低。赵振华(1984)、赵振华等(1987)曾系统研究了我国层控黄铁矿矿床的钴、镍含量特征，并划分了它们的成因类型(图 3.35)。

此外，黄铜矿(Co/Ni，Se/Te)、方铅矿、闪锌矿、辉钼矿(Re、Se)、黑钨矿(Ni、Ta)等矿石矿物中微量元素含量、组合均可提供矿床成因特征的重要信息。

二、脉石矿物

由于矿石矿物中成矿金属元素含量高，给许多微量元素分析带来困难。近年来，许多

与矿石矿物密切共生的脉石矿物的微量元素分布特征愈来愈受到关注，主要研究对象是石英、方解石、萤石、长石、磷灰石等，分析的微量元素有 Li、Rb、Sr、Ba、Co、Ni、Ge、Se、Tl、REE 等，其中以稀土元素积累的资料较多，涉及的范围也较广。

(一) 石英

石英是一种遍在性矿物，近年来对石英的地球化学特征，如钐-钕、铷-锶同位素组成研究、微量元素研究等方面已取得了令人鼓舞的成果。Петровская 等(1985)对浅成和深成的金矿床矿石的稀土元素分布进行了初步研究，所获得资料表明，不同深度的矿床中石英的稀土元素含量有明显差异：深成建造矿脉的石英稀土元素含量最低，并与金和一系列基性型元素(Fe、Cr 等)的含量有明显相关性。在浅成条件下形成的矿床中的石英，以相对高含量的稀土元素为特征，具金、银矿化，稀土元素与金成负相关关系。对于多建造矿床的石英，稀土元素含量是变化的，平均为 3.04×10^{-6}。在花岗闪长岩中，金-石英网状脉范围里，辉铜矿-黄铜矿矿化地段的石英，稀土元素含量较高，而同一网脉中含金细脉石英则以稀土元素含量低为特征。在多建造矿床中，稀土元素与金之间的相关关系明显消失。

在球粒陨石标准化图上，所有样品都在花岗岩类下面，大多数样品在球粒陨石曲线下面，反映了含金石英普遍贫稀土元素。根据球粒陨石标准化的曲线形态，可以看出(图 3.36)，浅成矿床中石英几乎完全重复花岗岩型的分布曲线，以 La/Yb 为指标，浅成矿床中石英为 9.0，与泥质沉积岩、片麻岩、中酸性花岗岩和正常序列的壳型花岗岩等典型地壳岩石的计算值(7.4—13.2)很接近。这种特点表明 SiO_2 来源于地壳，并在浅成带聚集成矿。但这并不排除包括金在内的金属来源于深部，如浅成矿床石英中稀土元素与金成负相关可作为间接证据之一。

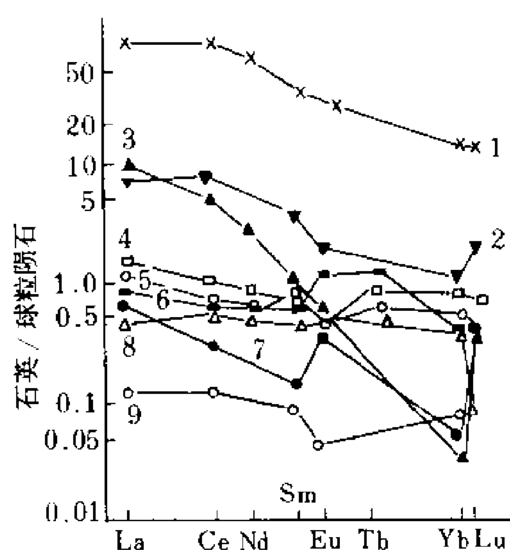


图 3.36 不同类型矿床石英的稀土元素组成

1. 地壳；2. 浅成矿床；3. 细脉浸染型金-硫化物矿化；4. 阿尔卑斯型超基性岩；5. 和 6. 深成矿床；7. 中深成矿床；8. 含金夕卡岩；9. 中深成矿床重结晶石英

深成矿床石英的稀土元素分布模式几乎完全与阿尔卑斯超基性岩的曲线一致，稀土元素分异很弱，La/Yb 为 3.5 左右，这可以设想为成矿物质通过基性岩浆或深部流体运移时，稀土元素是由地幔源带入的。在中深部条件下沉淀的含金石英中，稀土元素之间的关系不同于深成和浅成，比较接近地壳地质体特征：分异程度高，La/Yb 值比浅成高两倍或更高，铕异常明显。

赵振华等(1993c)对与碱性杂岩有关的东坪大型金矿中石英进行了稀土元素系统分析(表 3.13；图 3.37)，由表可见，其稀土元素组成主要特点是：稀土元素总含量低，Σ9REE 为 0.26×10^{-6}—1.21×10^{-6}；Eu 相对富集，Eu/Eu* 0.90—2.31，为无亏损或富

集型；重稀土元素相对富集，$(La/Yb)_N$ 1.99—6.81。这些特点显示了该矿床Au来源于深部。

含金建造与铜钼矿化的石英在稀土元素组成上有明显差异，前者特点是轻稀土元素作用急剧增长，La/Yb超出所有被测含金石英1—2个数量级。

在ΣLa-Nd，ΣSm-Ho/ΣEr-Lu三角图解中，深成和浅成矿床石英的稀土元素组成特点与地幔和地壳建造的分布相似，ΣSm-Ho/ΣEr-Lu值是成矿介质碱度的标志，由此可以得出，浅成金矿和Cu-Mo矿化的石英介质溶液碱度较高，而中深建造金矿床的成矿介质碱度低。

由上述可以得出：含金石英中的稀土元素可作为成矿物质来源的指示剂；深成矿床中石英的稀土元素组成为球粒陨石型，表明成矿物质来源于壳下，浅成矿床的石英稀土元素组成与地壳相似，表明围岩物质参与成矿；不同深度矿床的石英稀土元素含量明显不同，可利用稀土元素作深度指示剂。

表3.13 东坪金矿石英稀土元素组成

（赵振华等，1993c）

样号/元素	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Lu	Σ9REE	Eu/Eu*	$(La/Yb)_N$
DP-14	0.078	0.093	0.060	0.013	0.007	0.027	0.005	0.008	0.001	0.29	1.15	6.81
DP-13	0.078	0.182	0.096	0.009	0.007	0.013	0.002	0.011	0.002	0.40	2.02	4.67
DP-259	0.165	0.255	0.130	0.028	0.011	0.043	0.009	0.033	0.006	0.68	1.00	3.35
HT-8	0.094	0.228	0.137	0.031	0.018	0.018	0.007	0.032	0.005	0.57	2.31	1.99
DP-230	0.235	0.489	0.242	0.062	0.025	0.079	0.012	0.054	0.009	1.21	1.09	2.92
DP-227	0.041	0.098	0.066	0.019	0.007	0.013	0.002	0.008	0.002	0.28	0.90	2.17
DP-235	0.087	0.148	0.087	0.021	0.007	0.024	0.004	0.028	0.005	0.41	0.94	2.96
XY-3	0.074	0.094	0.045	0.009	0.008	0.013	0.002	0.008	0.002	0.26	2.18	5.60

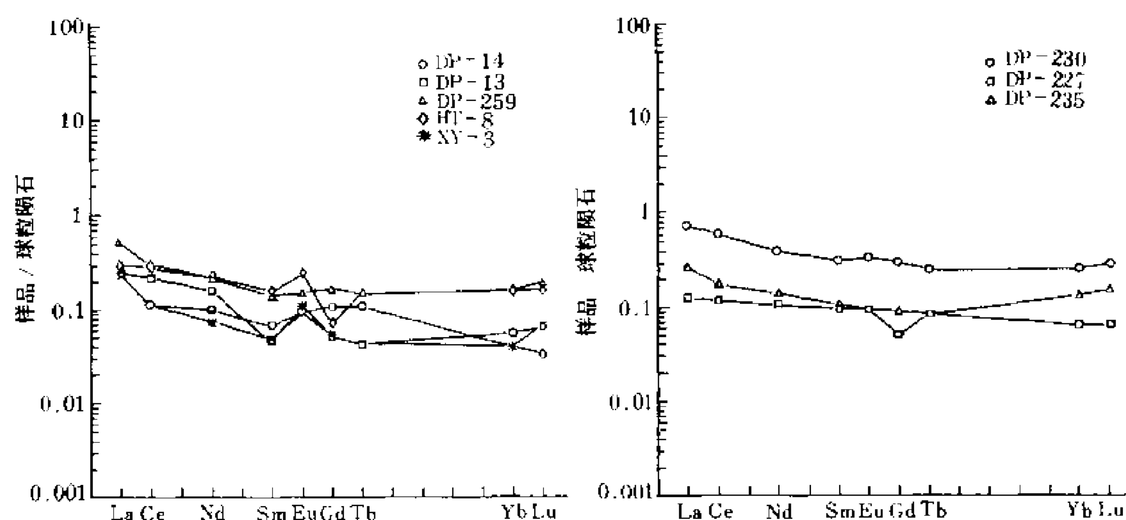


图3.37 东坪金矿石英稀土元素组成

此外，成矿溶液中 K/Rb 参数也可通过金属矿脉中石英测定而获得。显然，石英的结构是不利于钾和铷进入的，石英中存在的钾和铷主要与气液包裹体有关，钾和铷的绝对含量随包体数量多少而变化，而 K/Rb 值只与形成石英的热液本身的此参数值有关。对乌拉尔地区不同类型锡矿床中石英的 K/Rb 值分析表明，锡石-石英型的 K/Rb 值(39)明显低于锡石-硫化物型(174)。这种特征反映了这两类锡矿与不同类型花岗岩的成因联系，具低 K/Rb 值的锡石-石英型矿床与晚造山花岗岩有关，而高 K/Rb 值的锡石-硫化物型矿床则与物质来源较深的(可能为上地幔)岩浆分异形成的花岗岩类有关(Ставров，1981)。

除微量元素外石英中同位素组成研究也越来越受到人们的重视。氧同位素组成研究开始很早并积累了大量有关成岩、成矿的资料，近年来，石英中铷-锶、铀-铅、钐-钕等同位素组成研究也逐渐开展。石英中这些同位素组成的研究为成矿溶液的性质、来源及矿化时间提供了有价值的资料。

(二) 钙矿物稀土元素分布特征对矿床成因的意义

许多研究表明(Möller et al.，1974，1976，1979；Möller，1983)萤石和方解石中稀土元素的分布特征随矿床形成环境而异，而许多金属硫化物的稀土元素含量非常低，干扰元素多，难以用现代测试方法测量。由于萤石和方解石在自然界许多矿床类型中均有分布，因此对其稀土元素分布的研究为探讨矿床成因提供了许多重要地球化学资料。

1. 原理

萤石和方解石都是由钙与易挥发组分 F 和 CO_2 形成的矿物。研究表明，稀土元素在流体体系中易与 OH^-、F^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、HPO_4^{2-}、HCO_3^- 等形成配合物，配合物的稳定性从 La→Lu 逐渐增加，显示了重稀土元素与轻稀土元素的差异。在溶液中配合物稳定性较低的轻稀土元素，如镧就会比重稀土元素(如 Tb)或 Yb 优先置换 Ca^{2+}，与钙发生共沉淀，而重稀土元素仍大部分保留在溶液中，这就造成了在早期形成的萤石和方解石中相对富镧而贫 Tb 或 Y。随着结晶作用进行，萤石和方解石的大量沉淀导致 F^- 和 CO_3^{2-} 离子浓度降低，配合物破坏，形成了富 Tb 或 Yb，贫镧的萤石或方解石。因此，早期形成的，或原始形成的萤石和方解石中 Tb/La 或 Yb/La 值低，而晚期形成的，或由早期的原始的萤石或方解石活化而形成的次生萤石或方解石 Tb/La 或 Yb/La 值高。可见 Tb/La 或 Yb/La 是稀土元素分异的指标，它也代表了活化的程度。

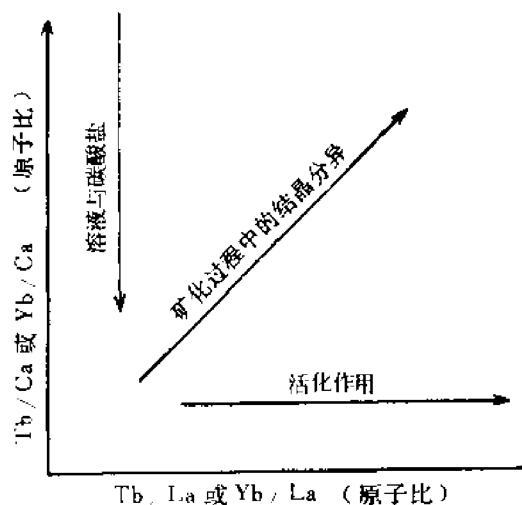


图 3.38 钙矿物中表示稀土元素三种不同分异作用的 Tb/Ca(或 Yb/Ca)-Tb/La(或 Yb/La)图解

由于三价稀土元素的离子半径(1.13－0.94Å)与Ca^{2+}的离子半径相似(1.08Å)，它们之间容易发生置换反应，因此，Tb/Ca值是成矿溶液与硅酸盐围岩发生反应的指标，或者说是反应环境的指标，而对角线方向则代表了矿化过程中的结晶分异作用(图3.38)。图中的箭头表明分异作用或流体与围岩相互作用增强的方向。

上述图解可根据微量元素的分配规则进行讨论(Möller,1983)。在钙矿物中稀土元素分配可表示为：

$$\left(\frac{\Delta REE}{\Delta Ca}\right)_{表面}=\lambda_{op}\left(\frac{REE}{Ca}\right)_{溶液} \tag{3.30}$$

$$\lambda_{op}=\frac{\lambda}{1+K[X]}$$

式中λ_{op}为有效分配系数，K为稀土元素配合物形成常数，REE，Ca为总浓度，λ为稀土离子物理分配系数。

对于不同的稀土元素(a、b)可分别写成表达式：

$$\left(\frac{a}{A}\right)_X=a_0\lambda_a(1-P)^{\lambda_a-1} \tag{3.31}$$

$$\left(\frac{b}{A}\right)_X=b_0\lambda_b(1-P)^{\lambda_b-1} \tag{3.32}$$

式中a为重稀土元素浓度，b为轻稀土元素浓度，A为Ca^{2+}浓度，P为Ca^{2+}的沉淀程度。

由3.31和3.32式可导出：

$$\frac{a}{A}=\beta\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{\lambda_a-1}{\lambda_b-1}} \tag{3.33}$$

式中

$$\beta=\left[\frac{(b_0\lambda_b)^{\alpha}}{a_0\lambda_a}\right]^{\alpha-1},\alpha=\frac{\lambda_a-1}{\lambda_b-1}$$

取对数可得

$$\lg\frac{a}{A}=\lg\beta+\frac{\lambda_a-1}{\lambda_b-1}\lg\frac{a}{b} \tag{3.34}$$

3.34式给出了稀土元素与钙矿物中Ca^{2+}的关系，及与轻、重稀土元素关系的定量解释。

在图解中铽和镱的选择依赖于矿物，对自然界各种不同产状的萤石和方解石的稀土分布研究发现，在萤石中以铽和镧分异最明显，而在方解石(菱铁矿、菱镁矿、白云石等)中镧和镱的分异最明显(图3.38，3.39)。因此，在萤石中采用Tb/La-Tb/Ca图解，而方解石采用Yb/La-Yb/Ca图解。

Möller等(1976)将世界各地不同成分的萤石进行了系统稀土元素分析，并投影于Tb/Ca-Tb/La图解中(图3.40)。投影点可明显划分为三种不同的成因区域：伟晶岩的、热液的、沉积的。由图可见，伟晶岩型以高Tb/Ca值为特征，而沉积岩型萤石以低Tb/Ca值为特征，但这仅是一般趋势。从图3.40中还可看出，不能仅依据单一的Tb/Ca或Tb/

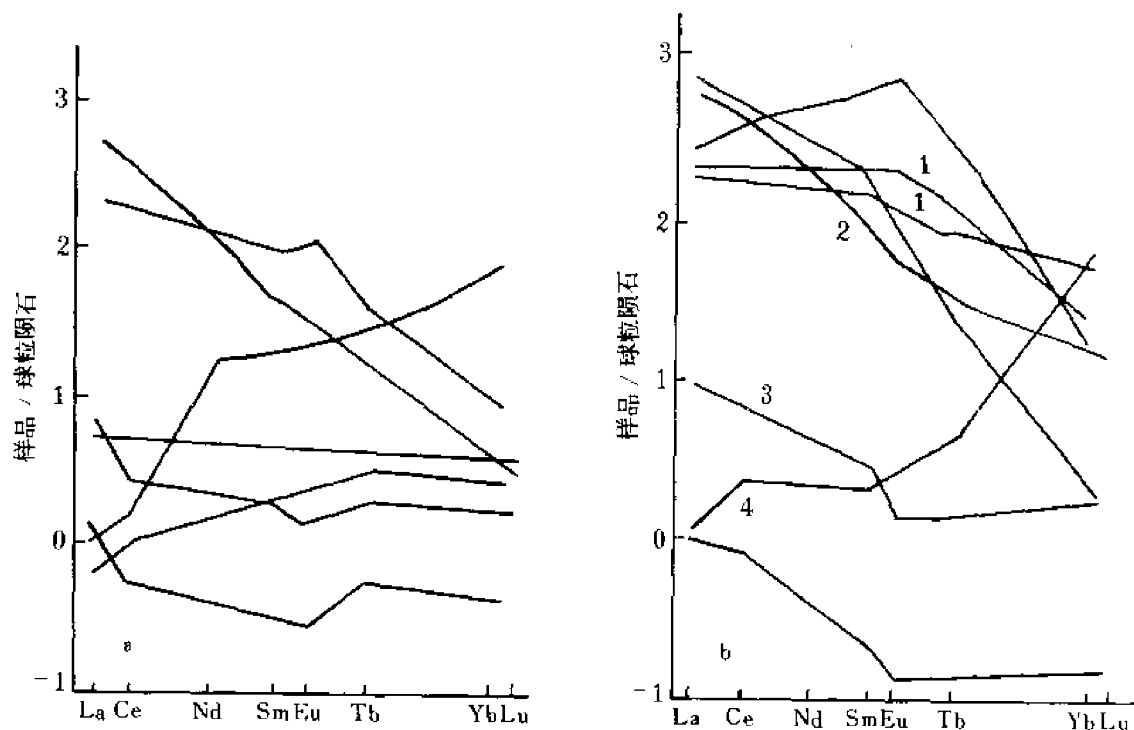


图 3.39　不同成因萤石(a)方解石(b)的稀土元素分布模式

1. 热液型；2. 碳酸盐岩；3. 现代钙质沉积物；4. 阿尔卑斯充填脉

La 值进行萤石成因类型判断，因为对于相同的 Tb/La 值可以有三种不同的成因类型，因此必须综合运用 Tb/Ca-Tb/La 或 Yb/Ca-Yb/La 参数才能有效地判断萤石或方解石的成因。在这种情况下，采用重稀土元素总量与轻稀土元素总量比值或与总稀土元素的比值，同样不能作为有效的地球化学指标，因为这种比值掩盖了伟晶和热液过程中稀土元素之间的分异。

活化交代作用和变质作用都可引起稀土元素间的分异。以德国的诺尔德里奇-卡尔卡尔奔沉积萤石矿为例，在一标本中可发现三种世代的萤石(图 3.41a)：Ⅰ 为早期成岩阶段同沉积成因的；Ⅱ 为准成岩阶段的重结晶产物；Ⅲ 为最晚期阶段的活化作用产物。这三种类型的萤石具有明显不同的稀土元素分布模式(图 3.41b)，从 Ⅰ 到 Ⅲ 轻稀土元素含量明显下降，而重稀

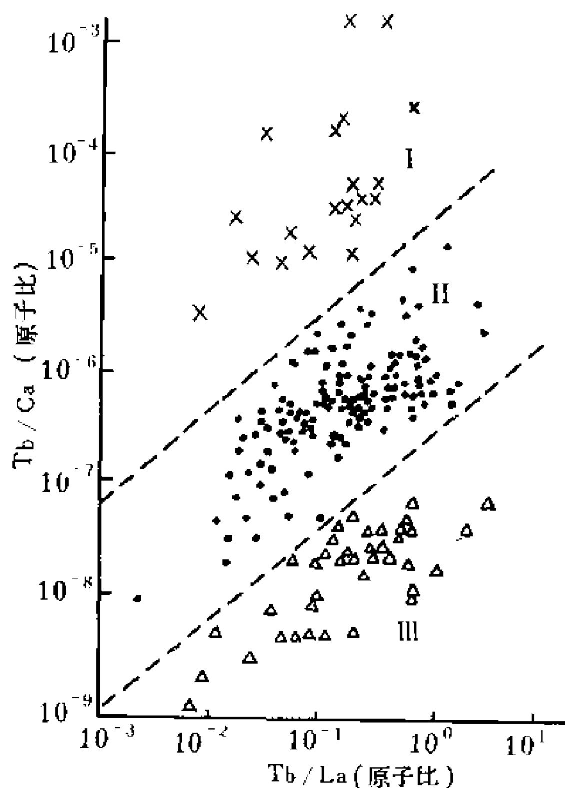


图 3.40　不同成因萤石的 Tb/Ca-Tb/La 图解

Ⅰ. 伟晶的；Ⅱ. 热液的；Ⅲ. 沉积的

土元素几乎保持不变。这是由于由萤石或方解石溶解所产生的活化溶液中，高的 F/Ca^{2+} 值导致对稀土元素的强烈络合，离开这种溶液就易被矿物表面吸附，而重稀土元素仍保留在溶液中。

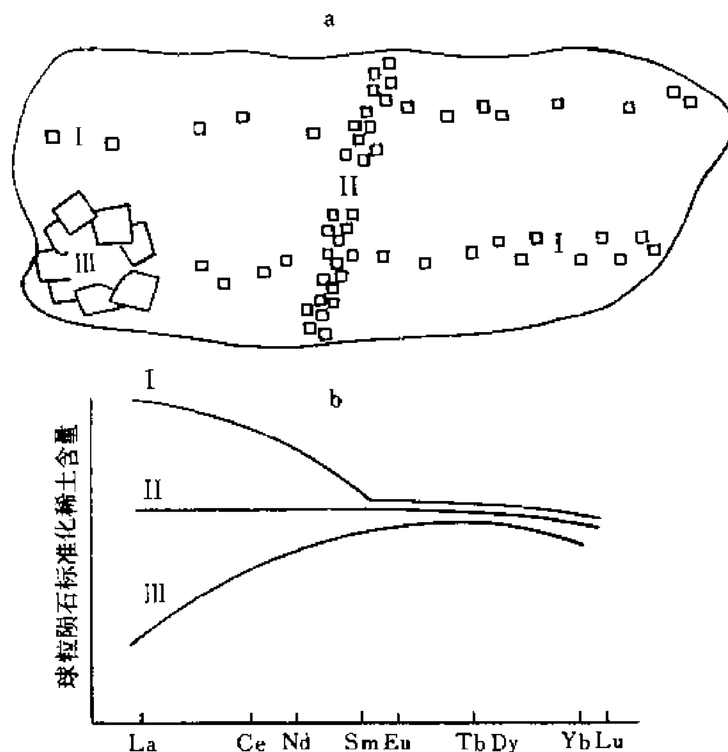


图 3.41 不同世代的沉积萤石(a)和不同世代萤石的稀土元素分布模式(b)

此外钙矿物中的铕和铈异常可指示成矿的氧化还原条件。在稀土元素的系统分异中，具有不同价态的铕和铈显示了与其他三价稀土元素不同的地球化学行为。在静海封闭条件下，Eu^{3+} 可被还原成 Eu^{2+}，Ce^{3+} 在氧逸度高时可被氧化成 Ce^{4+}。由于离子半径的明显差异就产生了稀土元素分布模式中的铈和铕异常。图 3.42 为具有正或负铕和铈异常的萤石和方解石稀土分布模式。在高氧逸度条件下形成的萤石具铈负异常，这主要是由于 Ce^{4+} 容易被氢氧化物吸附，使溶液中亏损铈而造成的。对于铕，情况较为复杂，如由长石分解产生的热液，铕富集，在氧化条件下萤石可以继承铕正异常，但在还原条件，由于 Eu^{2+} 不易与三价稀土离子共沉淀，使萤石产生了铕负异常。

2. 应用实例

(1)铅锌矿床成因机理研究。Möller 等(1979)对德国哈茨山 Pb-Zn 矿床中方解石的稀土元素分布特征进行了系统研究。该矿区有海西期花岗岩-花岗闪长岩侵入，围绕岩体矿化呈较明显带状分布。在矿区沉积岩和岩浆岩体的脉体中系统采集了不同产状的方解石，采样位置如图 3.43a，由岩体向围岩三个矿区的距离排列顺序是：安德瑞斯堡→克劳斯塞尔→巴特格伦德，它们均产于沉积岩中，而巴特哈茨堡和温布瑞则为脉体或在侵入体

中。将上述不同产状方解石的 Yb/Ca 和 Yb/La 参数投影于 Yb/Ca-Yb/La 图解中，可以看到它们分布在一狭窄的对角线范围内，不同产状的方解石在对角线范围顺序排列，由巴特格伦德→哈茨堡+温布瑞的分异增强顺序完全与它们距侵入体距离一致，显示了侵入体热梯度对矿床形成的控制。

对不同产状的方解石的稀土元素组成进行比较，可以将它们分成三种类型：

Ⅰ型方解石：轻稀土元素含量高，钐和铕含量最高，无铕和铈异常，碳、氧同位素组成均一，δ^{13}C $-5.6‰$—$-8.0‰$，δ^{18}O $+17.1‰$—$+17.9‰$。

Ⅱ型方解石：稀土元素含量低，轻稀土元素含量低，有明显的铕和铈异常，碳、氧同位素组成变化大，δ^{13}C $-6.1‰$—$+3.5‰$，δ^{18}O $+7.6‰$—$+23.5‰$。

Ⅲ型方解石：稀土元素含量最低，在中子活化分析检测限之下。δ^{13}C $=-7.5‰$—$-13.4‰$，δ^{18}O $+17.2‰$—$+20‰$。

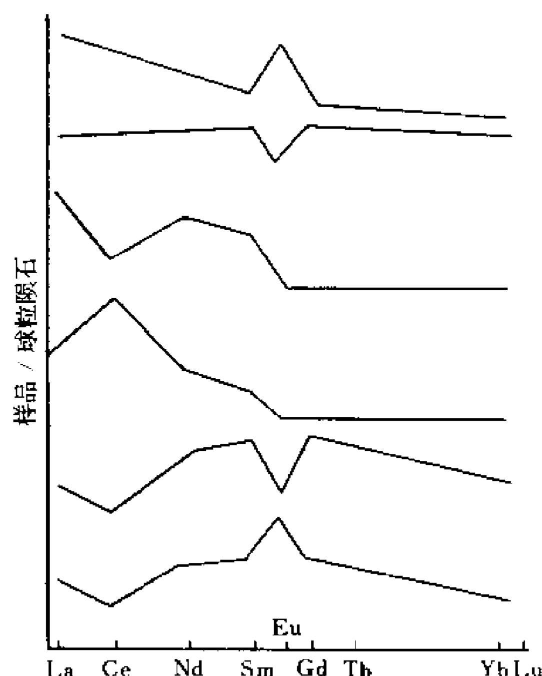


图 3.42 具有正和负铕和铈异常的萤石和方解石稀土元素分布模式

将上述三种不同类型方解石投影于 Yb/Ca-Yb/La 图解中，可见Ⅰ型方解石均落在分异作用的对角线范围内，而Ⅱ型方解石则落在分异区之外，且非常分散(图 3.44)。这些特点表明不同类型的方解石的原始溶液来源不同。Ⅰ型方解石的稀土元素组成和碳、氧同位素组成特点都说明其溶液来自岩浆岩。这种方解石不存在 Eu 异常，表明它不可能是在与闪锌矿平衡的强还原条件下形成。Ⅰ型方解石与条带状矿石中的硫化物来自两个不同的源。而Ⅱ型方解石的稀土元素和碳、氧同位素组成表明它们是由与沉积岩相平衡的溶液中晶出的，铕异常的存在表明它们来自由 H_2S 存在而产生的还原环境，它们与硫化物处于平衡，溶液来自大气降水，硫化物的硫、铅同位素也表明围岩提供了成矿物质。

上述分析表明，本区矿床的形成应来自两种不同流体的混合：大气降水和岩浆水混合；岩浆水和接触变质流体混合。侵入体在矿床形成过程中起了“热机”作用(Möller et al.,1984a)。

(2) 密西西比河谷型铅锌矿的研究。目前普遍认为密西西比河谷型铅锌矿是由卤水形成的，但对如何由卤水形成的机理存在争议。Graf(1984)对维布特伦德铅锌矿区围岩的碳酸盐和白云石、方解石的稀土元素分布进行了系统研究，稀土元素的球粒陨石标准化分布模式如图 3.45—图 3.48。

由图 3.45—3.48 可以看出：围岩(白云岩和灰岩)的稀土元素分布模式与典型的页岩和沉积碳酸盐非常相似，轻稀土元素富集，La/Sm、Sm/Lu 和 Eu/Sm 值与页岩非常相似。不同相白云岩的稀土元素分布模式无明显差异，但重结晶的矿化白云岩、晶洞白云石和方解石的稀土元素分布模式明显不同于围岩。以矿区围岩为标准的稀土元素分布模式如图

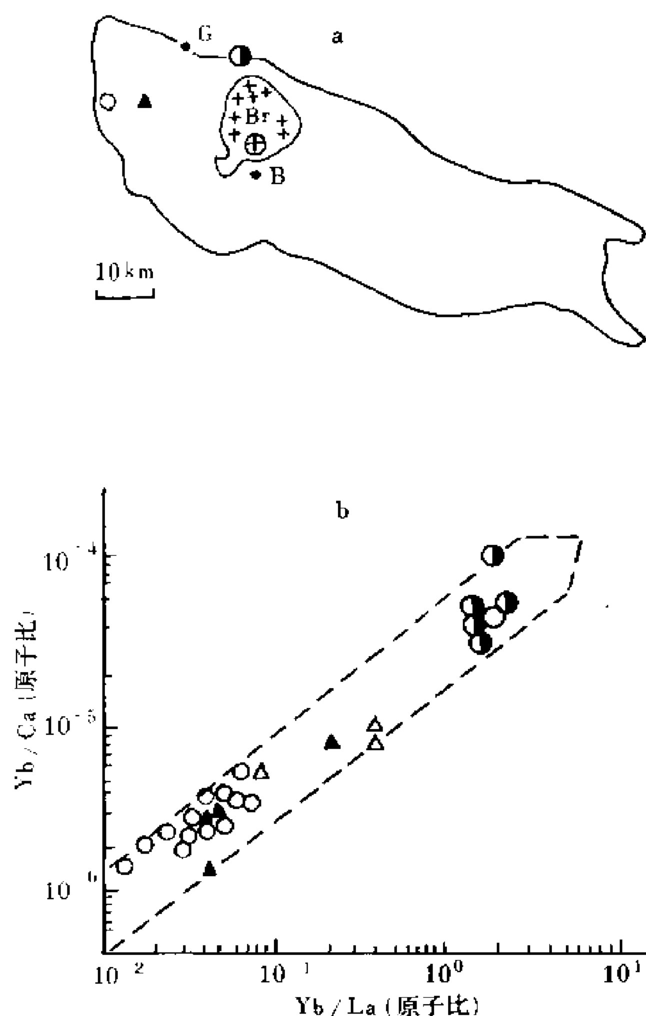


图 3.43 不同产状方解石的产出位置(a)及在 Yb/Ca-Yb/La 图解中的分异趋势(b)

B. Brauntage; G. Goslar

3.49,可以看出,它们的显著特点是轻稀土元素含量低,围岩的 La/Sm 值平均为 5.9,而重结晶白云岩为 2.6,晶洞白云石为 1.6,晶洞方解石为 0.9(甚至低达 0.1),分别为围岩的 0.44,0.27 和 0.15 倍。

大量研究表明,含矿溶液与围岩发生了反应,围岩的溶解产生了具有与之相似的稀土元素组成的溶液,当矿物从这种溶液中晶出时,由于稀土元素与 CO_3^{2-} 等形成配合物的作用,使矿物的稀土元素组成不同于溶液。分配实验表明:方解石沉淀期间发生的分异作用可使方解石 La/Sm 值比其所赖以淀出的溶液增加大约 17%,Sm/Lu 值增加大约 35%。根据这些资料计算,矿区的碳酸盐矿物的稀土元素组成不可能由围岩产生,也不可能直接由围岩的溶解和再沉淀而产生。晶洞方解石和白云石的稀土元素分布可用沉淀分带作用解释。由于稀土元素碳酸配合物的形成,使溶液中游离的镧和钐的比值增加,钐和镥的比值也类似,结果就造成了早期形成的相具有较高的 La/Sm 和 Sm/Lu 值,使溶液进一步富

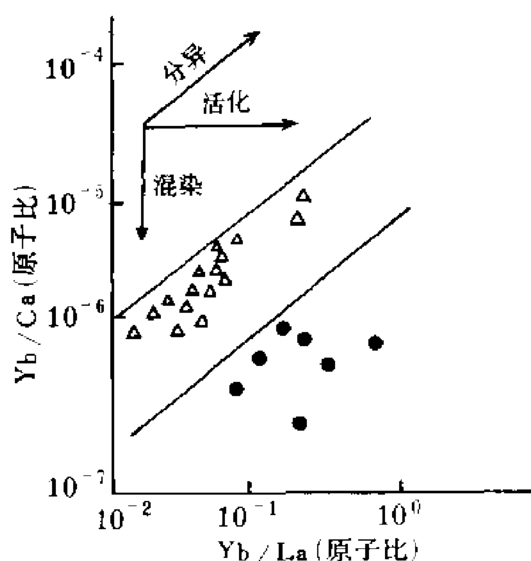


图 3.44 不同类型方解石的 Yb/Ca-Yb/La 图解
Δ为Ⅰ型方解石；•为Ⅱ型方解石

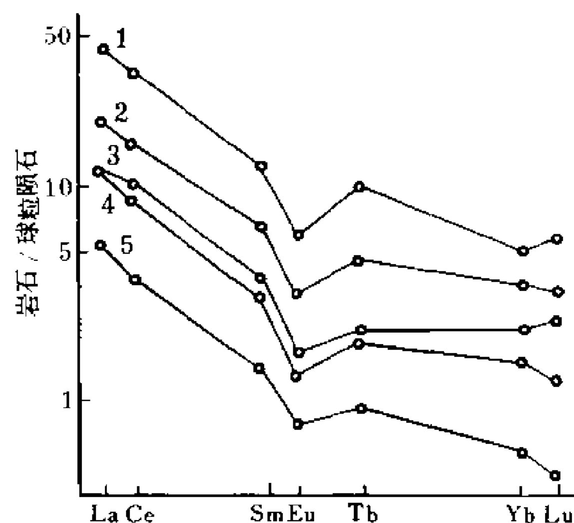


图 3.45 波鸽特瑞建造中未矿化的白云岩和灰岩的稀土元素分布模式
1、3. 灰岩；2、4、5. 白云岩

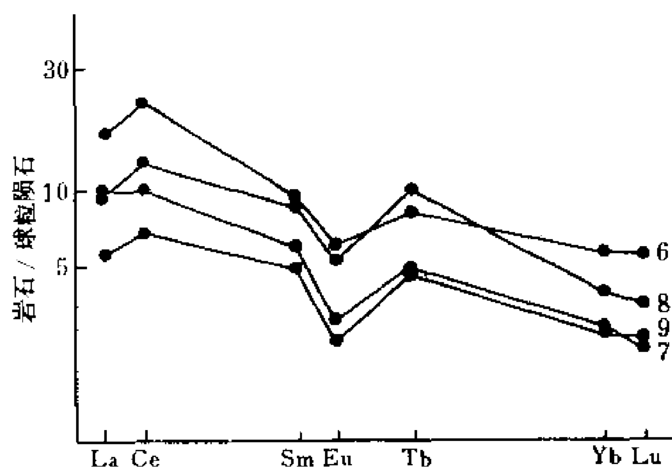


图 3.46 重结晶和矿化白云岩的稀土元素分布模式
6、8. 有闪锌矿矿化；7. 有闪锌矿＋方铅矿的矿化；9. 有黄铜矿矿化

钐和镥而贫镧，继而从这种晚期阶段流体中沉淀的固相将具有低的 La/Sm 值和 Sm/Lu 值。Graf 等(1984)认为，上述重结晶的白云岩、晶硐方解石和白云石的低 La/Sm 值，最好用含矿溶液在到达本矿区时就具有低的 La/Sm 值来解释。这种溶液与围岩反应产生一种由围岩的高 La/Sm 值，和成矿溶液的低 La/Sm 值混合后的稀土元素分布模式，当含矿溶液贡献增加时，应当产生低 La/Sm 值的矿物。因此，由稀土元素组成可以发现，围岩的最大贡献发生在由围岩重结晶和矿化形成重结晶白云岩时，而在晶洞方解石形成时围岩的稀土元素贡献最小。因此，本区含矿溶液可能未从与围岩碳酸盐的相互作用中获得其主要

组分，晚期阶段的脉状充填含矿溶液未受到与围岩相互作用的影响。

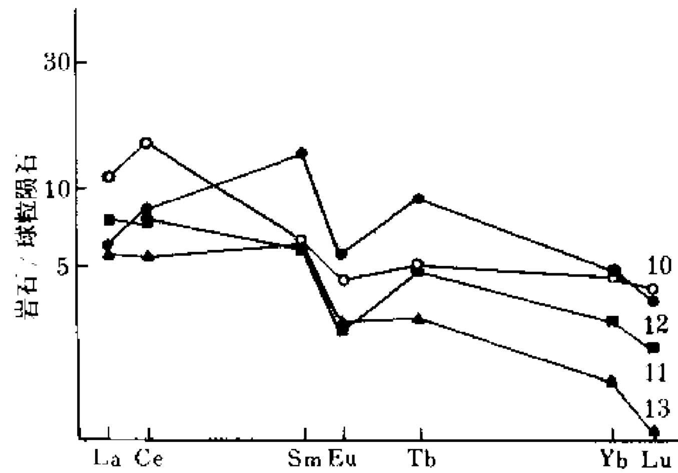


图 3.47 晶洞白云石的稀土元素分布模式

图中数字为样品号

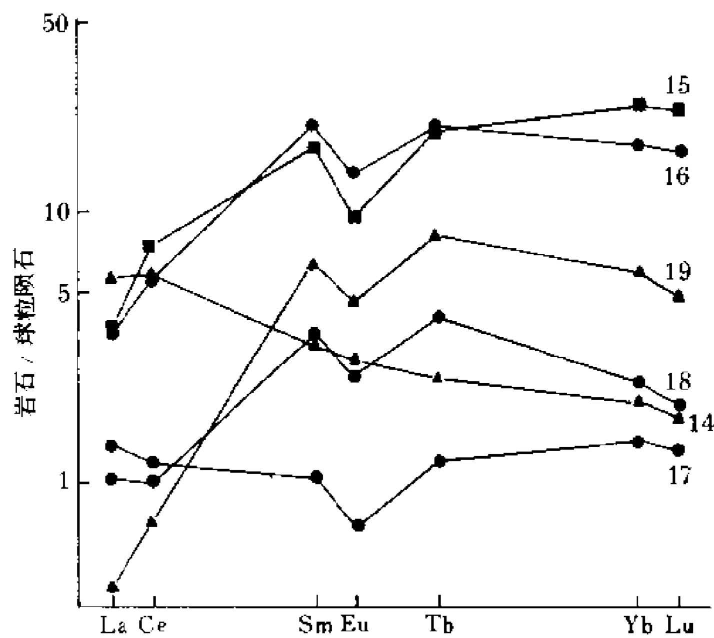


图 3.48 晶洞方解石的稀土元素分布模式

14. 滨外相样品；15. 弱矿化样品；16. 矿带中与方铅矿伴生；17. 环带晶体外带，黄色带；18. 同一环带晶体内带白色带；19. 矿带中与方铅矿伴生的白色方解石

含矿溶液的稀土元素组成，取决于溶液与其所通过之岩石的相互作用和源区的稀土元素组成。能产生与矿带中岩石及矿物相一致的稀土元素组成和锶同位素组成的岩石，就可能作为最有价值的溶液通道和金属来源的源岩。

矿区内和矿区外方解石稀土元素组成差异表明，可将晶洞和脉中方解石的稀土元素

组成特征作为南密苏里地区密西西比河谷型铅锌矿床的地质勘探标志。

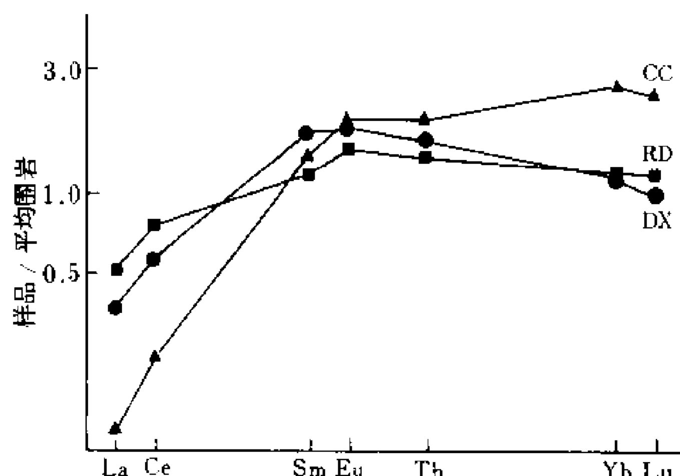


图 3.49 以平均围岩为标准的重结晶白云岩(RD),晶洞白云石(DX)和晶洞方解石(CC)的稀土元素分布模式

(Graf et al., 1984)

第六节 地质体含矿性评价

含矿与不含矿地质体的区分是找矿和勘探工作中最感兴趣的问题。目前用于这一目的的地球化学方法主要有全岩地球化学法、矿物-地球化学法和数理统计(多元统计)方法。无论哪种方法,其基本前提是有大量精确的分析数据,其中微量元素分析数据又是最重要的依据之一。

一、全岩地球化学法

在火成岩含矿性评价中除应用常量造岩元素外(如酸碱度和基性度),微量元素应用最为广泛,其中包括成矿元素,因为许多成矿元素在地质体中实际上也呈微量元素存在。花岗岩类是地壳中分布广泛的岩浆岩类之一,许多重要矿产都直接或间接地与之有关,因而积累的地球化学资料也最为丰富。

多年来,赵振华(1983a,b,c);赵振华(1986,1988a,b);赵振华等(1992)对我国南方大面积花岗岩的微量元素、稀土元素地球化学研究中发现,与 Be、W、Sb、Nb、Ta 等稀有金属有关的花岗岩,其 K/Rb 值较低,一般在 100 以下,明显低于花岗岩类平均值 167,而且 K/Rb 值与稀有金属含量呈明显反消长关系(图 3.50)。因此,K/Rb 值可以作为花岗岩矿化的指标。Сырицо 等(1981)曾计算了花岗岩中钽含量与稀碱金属铷、锂及挥发分氟的相关系数:$R_{Ta-Li}=+0.88$,$R_{Ta-Rb}=+0.91$;$R_{Ta-F}=+0.86$。稀有金属矿化花岗岩具有特征的稀土元素组成:稀土元素含量较低,变化范围较大,在一个岩体的不同部位,稀土元素含

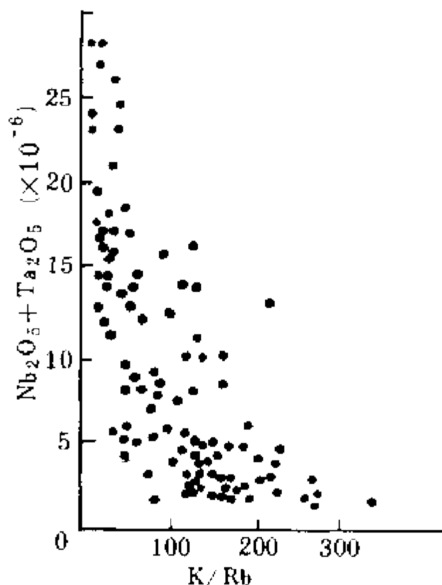


图 3.50 华南花岗岩 K/Rb 值与 $Nb_2O_5+Ta_2O_5$ 含量关系

（赵振华，1979）

量可能有数量级变化；相对富含重稀土元素，$(La/Yb)_N$ 值低，$(La/Yb)_N\sim1$，甚至<1，铕强烈亏损（$Eu/Eu^*<0.20$），有时铕含量在检测限之下。在这些岩体中的长石也常失去其典型的铕正异常特征而出现负异常。上述特点使矿化花岗岩形成了近水平的"V"形稀土元素分布模式。更为特征的是，这种特殊的稀土元素组成常构成典型的"M"型四分组效应（赵振华，1988a，b，赵振华等，1992），即（La、Ce、Pr、Nd），（Pm、Sm、Eu、Gd），（Gd、Tb、Dy、Ho），（Er、Tm、Yb、Lu）分别构成四条上凸曲线（铕由于强烈亏损而偏离曲线，图 3.51），分析数据详见表 3.14。这种特殊的稀土元素组成模式与普通花岗岩（右倾斜，铕中等亏损）明显不同，可作为矿化花岗岩的识别标志。

原苏联学者 Козлов 等（1982）曾提出判别花岗岩含矿或潜在含矿的 F-Li＋Rb-Sr＋Ba 图解，这种图解基于矿化花岗岩一般是高演化、高分异，明显富挥发分氟，富稀碱金属锂和铷，而贫锶和钡，因而适用于稀有金属的矿化判别。赵振华等在对我国阿尔泰地区花岗岩类进行含矿性评价时运用了此图解（图 3.52），可以看出，本区白云母碱长花岗岩及二云母钾长花岗岩全部落入含矿区或潜在含矿区内，与实际地质情况相符合。

上述关系可用参数形式 F(Li＋Rb)/(Sr＋Ba) 表示。计算表明，无矿的由玄武质岩浆分异形成的花岗岩，该参数值仅为 2.5，而稀有金属花岗岩高达 12 750。另外，TiO_2/Ta 值是含锡花岗岩分异程度的标志，该比值与 Sn、W、Rb、Cs、F、LI 等呈反消长，而与 Ti、U、Ba、Sr、Zr、Ni、Co、Sc、RE 等呈同步消长，因此，该比值可以作为选择详查区的区域性指标。

在火山岩含矿性研究中广泛采用了稀土元素。

例如加拿大安大略地区，太古宙 Cu-Zn 块状硫化物矿床的一个重要特点是它们与长英质火山岩紧密相关，这已作为大多数勘探工作的基础，然而并非所有长英质火山岩都有矿。Thurston（1981）对加拿大安大略地区太古宙火山成因块状硫化物矿床中矿化与未矿化的岩石，从拉斑玄武岩到钙碱性流纹岩进行了稀土元素的系统分析和对比，发现长英质火山岩具有较特殊的稀土元素分布模式。未矿化的流纹岩具有高度分馏的稀土元素分布模式，轻稀土元素为球粒陨石丰度的 20—150 倍，重稀土元素为球粒陨石的 2—40 倍。已矿化的流纹岩具有相对未分馏的稀土元素分布模式，轻稀土元素丰度为球粒陨石的 120—340 倍，重稀土元素丰度为球粒陨石的 53—100 倍，在阿比提比带中矿化岩石也呈现未分馏的稀土元素分布模式。

Campbell 等（1982）对安大略地区长英质火山岩稀土元素地球化学的研究也得到了类似的结果。他们认为含矿与不含矿长英质火山岩的稀土元素分布模式有明显差异，含矿

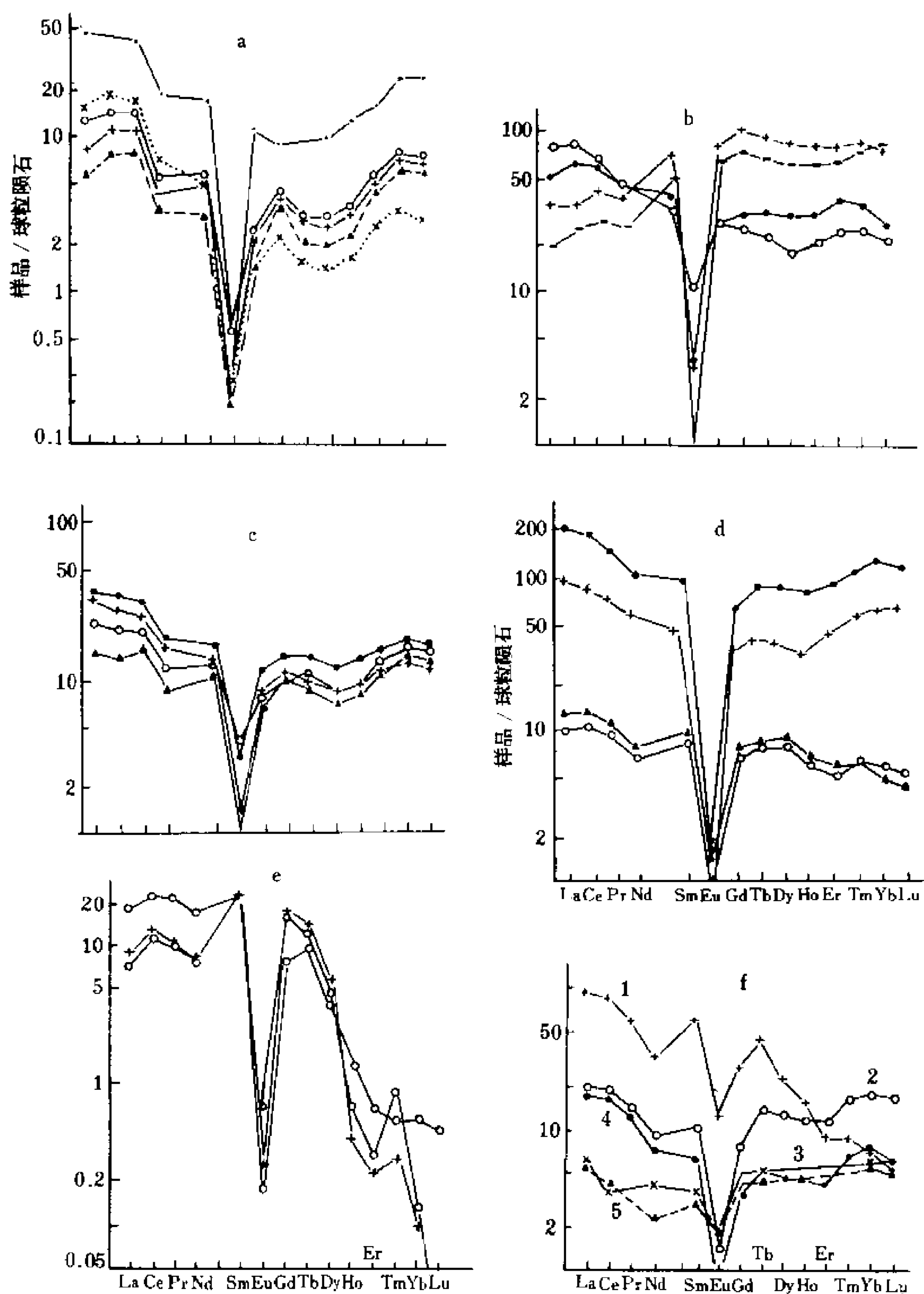


图 3.51 华南具有四分组效应的稀有金属花岗岩稀土元素组成

(赵振华等,1992)

a. 钽花岗岩,姜坑里;b. 钨、铍多金属花岗岩,大吉山,重稀土花岗岩,足洞;c. 钨花岗岩,川口;d. 锡花岗岩,香花铺、栗木;e. 麻地,铌花岗岩,大吉山,钽、钨白云母花岗岩;f. 矿体中造岩矿物:1. 锂云母,2、3. 斜长石,4、5. 钾长石

表 3.14　稀有金属花岗岩及部分造岩矿物的稀土元素组成(10^{-6})

岩石名称	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑	$(La/Yb)_N$	δEu	备注
白云母钠长石花岗岩	(香花铺)	15.3	74.0	4.8	13.7	3.8	0.10	3.0	0.7	4.2	0.7	2.2	0.4	2.2	0.4	11.4	136.9	4.68	0.09	本文
黑鳞云母花岗岩	(香花铺)	47.5	101.0	13.7	46.2	15.1	0.90	16.9	3.7	23.3	4.6	17.8	3.7	21.5	3.7	136.2	455.8	1.48	0.17	本文
黑云母钠长花岗岩	(姜坑里)	14.90	36.83	5.22	11.54	3.45	—	3.01	0.43	5.54	0.72	2.76	0.52	5.31	0.79	13.91	104.92	1.89	—	本文
黑云母钠长花岗岩	(姜坑里)	4.01	11.60	1.72	3.45	1.11	0.04	0.68	0.23	1.02	0.22	0.76	0.18	1.61	0.24	3.07	29.92	1.68	0.15	本文
铁锂云母钠长花岗岩	(姜坑里)	4.38	14.83	1.96	4.25	0.94	0.02	0.39	0.11	0.50	0.10	0.33	0.08	0.66	0.09	1.40	30.02	4.50	0.08	本文
锂云母钠长石花岗岩	(宜春)	0.095	0.72	0.020	0.076	0.062	0.0013	0.105	0.046	0.149	0.013	0.028	0.005	0.044	0.0062			1.04	0.03	本文
钠长石花岗岩	(水溪庙)		0.37	0.023	0.068	0.031	0.0009	0.030	0.044	0.052	0.009	0.030	0.007	0.081	0.013			1.39	0.10	本文
黑云母花岗岩	(栗木)	4.83	12.80	1.43	5.84	1.99	0.12	2.29	0.51	3.45	0.55	1.59	0.25	1.56	0.23	18.38	55.67		0.03	1)
弱钾化弱钠化花岗岩	(栗木)	3.53	10.02	1.22	4.50	1.92	0.13	2.14	0.51	2.77	0.45	1.27	0.26	1.40	0.22	14.86	46.04		0.04	1)
中粒黑云母花岗岩	(香花岭)	66.55	151.27	18.24	62.41	18.19	0.14	16.03	4.06	27.52	5.62	18.46	3.38	25.31	3.60	144.80	565.58	1.77	0.02	本文
弱蚀变黑云母花岗岩	(香花岭)	34.40	84.03	9.59	37.30	10.40	0.07	10.11	2.26	14.54	2.92	10.30	2.04	13.22	2.22	80.42	313.45		0.02	1)
细粒斑状黑云母花岗岩	(大厂)	34.17	72.54	8.93	29.93	6.6	0.63	5.15	0.93	3.91	0.71	1.88	0.33	1.79	0.25	18.68	186.42	12.86	0.32	本文
细粒电气石花岗岩	(大厂)	9.56	19.33	2.60	8.27	2.18	0.11	1.94	0.42	2.05	0.38	1.12	0.22	1.43	0.21	10.92	60.74	4.5	0.16	本文
黑云母花岗岩	(大厂)	16.79	34.94	4.84	14.31	3.82	0.30	3.48	0.97	3.36	0.63	1.55	0.34	1.34	0.19		86.86	8.4	0.25	本文
二云母碱长花岗岩	(个旧)	20.34	42.47	5.31	16.26	6.65	0.34	8.51	1.59	10.21	2.58	6.37	1.25	7.69	1.78	63.51	194.86	1.78	0.13	本文
二云母碱长花岗岩		13.21	33.22	5.27	17.81	9.07	0.22	10.31	1.95	12.01	3.02	7.33	1.14	8.25	1.30	68.36	192.47	1.07	0.06	本文
黑云母花岗岩	(西华山)	7.65	24.00	3.42	15.56	9.52	—	15.97	3.67	27.80	6.03	20.12	3.06	24.34	3.55	195.66	360.35	0.21	—	本文
二云母花岗岩	(西华山)	6.67	20.34	2.40	9.76	5.11	0.08	7.85	1.85	12.66	2.69	7.93	1.38	9.31	1.24	96.37	185.65	0.48	0.03	本文
斑状黑云母花岗岩	(西华山)	13.82	36.72	4.16	16.68	5.53	0.39	7.50	1.50	10.44	2.34	6.99	1.01	7.84	1.07	69.27	185.26	1.18	0.18	本文
白云母花岗岩	(浒坑)	10.33	25.26	3.90	14.47	6.29	0.19	6.74	1.21	6.05	0.96	2.44	0.53	2.28	0.35	32.58	113.46	1.14	0.08	2)
斑状黑云母花岗岩	(东坡)	56.63	109.32	13.22	40.57	8.82	0.78	7.72	1.54	8.45	1.72	5.47	0.97	6.88	1.06	55.91	319.06	5.54	0.28	本文
中细粒黑云母花岗岩	(东坡)	20.78	59.36	8.78	32.47	14.66	0.13	17.30	3.87	24.82	4.78	15.19	2.67	19.24	2.77	156.13	382.95	0.72	0.02	本文
细粒斑状黑云母花岗岩	(东坡)	19.80	43.90	5.82	20.20	6.13	0.24	6.89	1.48	9.84	2.20	7.17	1.27	9.28	1.43	65.70	201.35	1.43	0.11	3)
中粗粒黑云母花岗岩	(东坡)	14.50	53.90	5.11	16.70	6.86	0.13	9.55	2.24	15.20	3.33	10.60	1.71	11.60	1.64	95.40	248.47	0.84	0.04	3)
细粒似斑状花岗岩	(瑶岗仙)	10.64	24.89	3.85	15.23	7.15	0.17	9.98	2.25	14.58	2.99	9.49	1.64	11.35	1.72	102.20	218.11	0.63	0.06	本文
细粒花岗岩	(瑶岗仙)	6.08	17.87	3.33	15.06	10.23	0.08	15.00	3.39	21.28	4.02	12.13	2.13	15.23	2.11	158.60	286.52	0.26	0.01	本文
中粒黑云母花岗岩	(宝山)	26.45	62.41	8.20	29.91	9.42	0.21	10.29	2.27	15.31	3.18	10.12	1.74	12.83	1.82	96.20	290.36	1.38	0.06	本文
钾长花岗岩	(川口)	11.26	26.73	3.76	10.94	3.22	0.23	2.85	0.66	4.23	0.84	2.70	0.49	3.49	0.51	24.88	96.79	2.17	0.23	4)

续表 3.14

岩石名称	产地	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\sum$	$(La/Yb)_N$	δEu	备注
钾长花岗岩	（川口）	10.19	22.19	3.17	9.30	2.60	0.29	2.24	0.51	3.08	0.60	1.89	0.35	2.42	0.35	17.44	76.22	2.83	0.36	4）
二云母花岗岩	（大吉山）	15.99	49.88	7.21	26.92	7.84	0.26	6.85	1.47	10.15	2.20	6.53	1.26	7.32	0.86	79.12	223.86	1.47	0.10	本文
白云母花岗岩	（大吉山）	2.60	10.31	1.27	4.82	4.72	0.02	4.82	0.70	1.90	0.03	0.05	0.01	0.02	—	8.62	39.89	87.64	0.01	本文
钠长花岗岩	（麻地）	7.11	23.68	3.10	12.33	5.60	0.015	2.56	0.58	1.56	0.12	0.18	0.02	0.15	0.019		14.45	37.62	0.01	本文
白云母花岗岩	（牛岭坳）	15.30	50.20	7.18	25.38	10.88	0.06	12.32	2.81	17.05	2.66	7.45	1.21	8.06	0.99	156.79	318.34	1.27	0.01	本文
黑云母花岗岩	（足洞）	22.24	54.46	6.52	25.11	8.11	0.57	11.20	2.06	12.80	2.62	7.97	1.19	9.43	1.38	97.66	263.32	1.59	0.18	本文
黑云母花岗岩	（足洞）	5.77	19.56	3.27	15.49	10.74	0.23	16.89	3.50	22.04	4.79	13.94	2.21	16.79	2.62	125.64	263.48	0.23	0.05	本文
锂云母	（宜春）	0.31	0.72	0.081	0.296	0.137	0.01	0.089	0.026	0.091	0.014	0.022	0.0035	0.018	0.0021		1.82	11.39	0.29	本文
钾长石	（香花铺）	5.79	10.34	1.16	3.88	1.47	<0.06	2.03	0.65	6.28	1.62	4.09	0.76	4.53	0.68	39.94	83.28	0.84	0.12	陈德潜(1990)
钾长石	（香花铺）	6.32	15.75	1.67	4.64	1.41	<0.06	1.03	<0.3	1.83	0.4	1.13	0.26	1.94	0.24	5.94	42.92	2.15	0.15	陈德潜(1990)
钾长石	（足洞）	2.15	4.15		1.57	0.70	0.07		0.26					1.33	0.20			1.06	0.22	袁忠信等(1992)
斜长石	（香花铺）	9.41	18.32	1.96	6.68	2.46	<0.12	2.42	0.86	4.79	1.11	3.07	0.67	4.72	0.72	21.08	76.39	1.03	0.17	陈德潜(1990)
斜长石	（香花铺）	1.40	3.10	<0.3	1.30	0.20	0.013	0.12	<0.03	0.20	0.012	0.13	0.023	0.42	<0.1	0.66	8.01	2.20	0.29	陈德潜(1990)
斜长石	（足洞）	2.29	3.64		2.92	0.84	0.07		0.30					1.55	0.25			0.97	0.18	

1)朱金初(1984)，华南某些含锡花岗岩的稀土配分及其成因意义，南京大学学报，总第4期；2)徐士进(1986)，华南锡、钨(稀土、铌-钽)花岗岩的稀土元素地球化学特征及岩石成因研究(博士论文)；3)王昌烈(1984)，柿竹园式云英岩-夕卡岩复合式 W、Mo、Bi、Sn 多金属矿床(研究报告)；4)沈纪利(1984)(内部通信)。

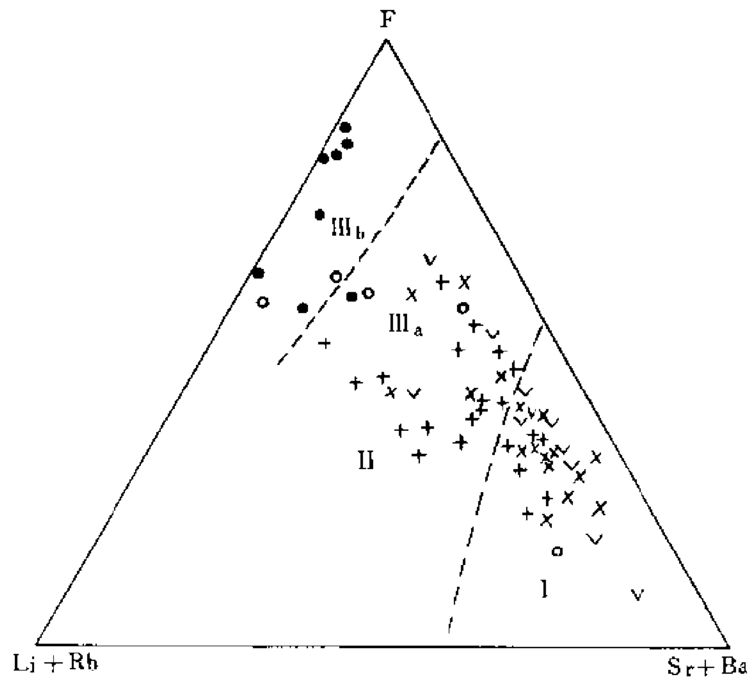


图 3.52 阿尔泰花岗岩类含矿性判别图

Ⅰ. 不含矿岩体区；Ⅱ. 矿化(含矿有限)岩体区；Ⅲ. 含矿岩体区(Ⅲa. 潜在含矿区；Ⅲb. 含矿区)

火山岩以其平缓的稀土元素分布模式(La/Lu 值较低)和较明显的铕异常而与不含矿的火山岩相区别(图 3.53)，因而，可以此作为该区勘察 Cu-Zn 矿体的标志。

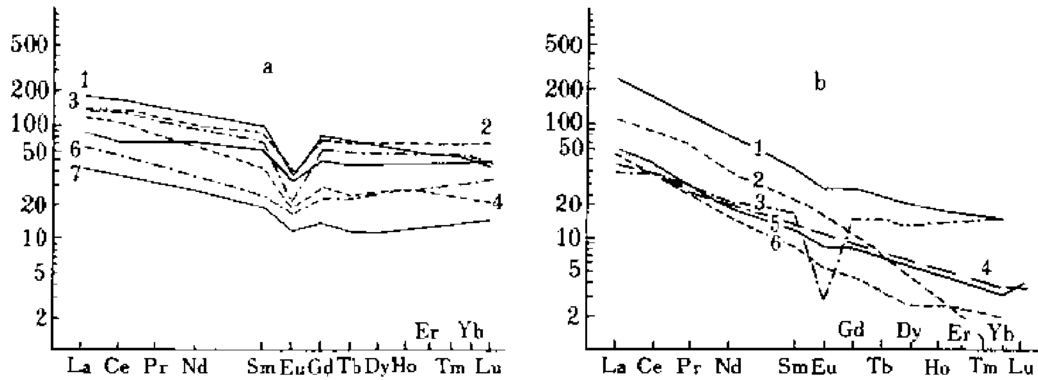


图 3.53 含矿与不含矿火山岩稀土元素组成模式

a. 含矿；b. 不含矿；表中数字为样品号

然而，对产生含矿和不含矿火山岩的稀土元素组成差异的原因认识是有分歧的。Thurston(1981)认为这种与火山成因块状硫化物矿床有关的流纹岩中未分馏的稀土元素分布模式(重稀土元素富集)，可以用矿化过程中富含碳酸盐的流体，通过堆积时对重稀土元素的络合和固定作用有关来解释。因为形成火山成因块状硫化物的搬运介质可能是

CO_3^{2-}、氯化物或硫酸盐配合物，矿化流体富集重稀土元素，这对太古宙矿化长英质火山岩是有利的，因此不管哪种情况，与火山成因块状硫化物矿化作用有关的流纹岩都相当均一地富集重稀土元素。这种特点表明，可根据流纹岩的稀土元素组成特点对其含矿性进行判断，不必进行大量样品分析。Campbell 等(1982)认为含矿长英质火山岩的铕异常表明，岩浆在上升到地表途中曾经历了分异作用，在矿体之下存在一次火山岩浆房。Campbell 等(1982)还进一步指出，不能肯定所有含矿长英质火山岩都具有平缓的稀土元素分布模式，要弄清这一规律还需作进一步试验。在对纽芬兰火山成因多金属硫化矿床研究时也得到类似结论。

在智利中部和北部安第斯山脉中有大量中性、钙碱性深成岩体，但只有极少部分伴有斑岩铜矿床。Baldwin 等(1980)探讨一种可能性，即在缺失明显热液蚀变或矿化现象时，利用全岩地球化学方法评价一个侵入体或者杂岩体的勘探可能性和潜力。分析了近 100 个矿化和无矿化侵入体中 30 多种主要和微量元素进行判别。以一个花岗闪长岩作为典型的无矿花岗岩(它在主要化学成分上与大多数含矿侵入体相似)，以此为标准，将所有样品进行标准化作图(图 3.54)。由图可见，矿化岩体的明显特点是稀土元素 Y、Yb 和 Th、Mn 具强烈负异常，Sr 有不大的正异常。根据这种特点，矿化岩体显示较高丰度的为 Y 和 Mn，它们较易用 X 射线荧光光谱测定，Yb 和 Th 可用中子活化分析，但在勘探中难以作到，因此采用 Y 和 MnO 进行分析并作图(图 3.55)，可清楚显示这些异常的综合效应。用比较新鲜的样品可区分含矿和无矿的侵入体，判别有效率达 92%，但其界线不固定，取决于开采矿床的品位和规模，为此图中划出了一个次含矿区，它们与显著的矿化有关。

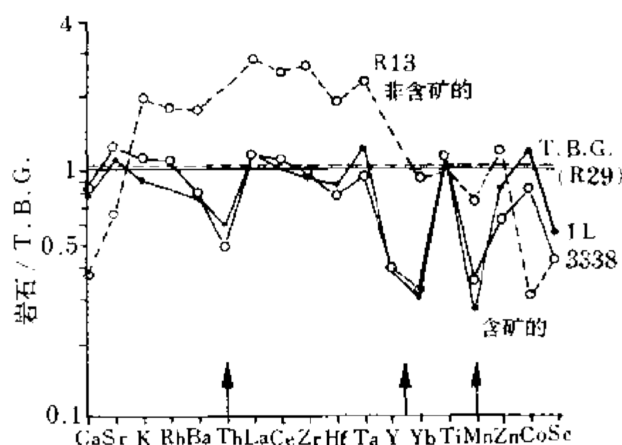


图 3.54 埃尔萨尔瓦多-波特雷里略斯地区含矿和非含矿侵入体的地球化学模式

T.B.G 为典型的无矿花岗闪长岩；箭头指出含矿侵入体中大的负异常；

数据用典型的无矿花岗闪长岩(T.B.G.R29)来标定的

在应用这种方法时需注意，采样要新鲜，或者是轻微蚀变、轻微风化的样品(强烈蚀变的样品可能丢失了 Y 和 Mn)。样品应是在一个剖面或构造省(钇的丰度与构造省有关)。该方法适用于显生宙汇聚板块边界的构造区，太古宙地体不能采用 Y。

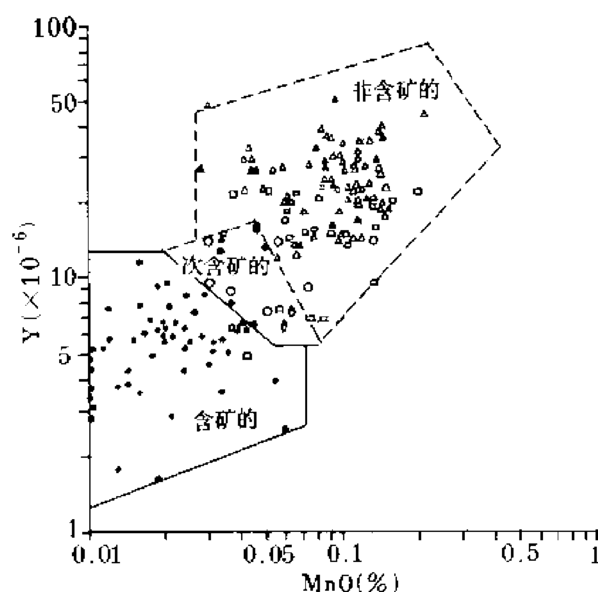


图 3.55 埃尔萨尔瓦多-科皮亚波地区含矿的、次含矿的和非含矿侵入体 Y 对 MnO 协变图

二、矿物-地球化学法

用于岩体含矿性评价的主要是黑云母、钾长石、石英等。

(1)黑云母。有关云母类矿物的研究积累资料较多，云母类矿物晶格特殊的类质同象能力，使它的成分，特别是微量元素成分包含了丰富的地球化学内容。在花岗岩类中，分布广泛的含铁较高的黑云母是演化的各种云母的最原始起点，它们可确定为 Li-Al-Fe 类质同象演化系列(孙世华，1981)。向富 Li 方向演化的有 Li-Fe 系列：黑云母、铁叶云母→锂黑云母→锂铁叶云母→黑鳞云母→铁锂云母→绿鳞云母→锂云母；Li-Al 系列：白云母、铁白云母→锂铁白云母、锂白云母→铝锂云母→锂云母；向富铝方向演化则为 Al-Fe 系列：黑云母、铁叶云母、铝铁叶云母→铁白云母。除此外还有 Al-Li-Fe 系列。研究发现铌的富集成矿与黑鳞云母、铁锂云母有关；Ta 则与锂铁白云母、锂云母有关；稀土元素与富铁黑云母有关；重稀土元素与铁白云母、锂铁白云母或黑鳞云母有关。

表 3.15 不同类型伟晶岩中钾长石的微量元素含量(10^{-6})

(Загорский，1983)

伟晶岩的地球化学类型	Li	Rb	Cs	Tl
Li 型	460	3 200	65	26
Ta-Be 型	63	3 300	180	14
综合型	24	5 700	600	46
无矿伟晶岩	21	1 500	42	3.5

含矿不同的岩体中黑云母的微量元素含量不同，如含金花岗岩的黑云母 Cr、Ni、Ba

含量高，稀有金属花岗岩黑云母则富含 Be、Sn、Ta、Hf、Nb、Sc、U、Th、REE 等稀有、稀土、放射元素，含量高于含金花岗岩几倍。英格兰西南康沃尔矿化花岗岩黑云母 Pb、Zn、Sn 含量比无矿化花岗岩黑云母明显富集，而锶明显低。美国亚利桑那州含铜花岗岩中黑云母的铜含量明显高于无矿化花岗岩的黑云母，因此，黑云母中成矿元素含量可作为矿化花岗岩的标志。

(2)白云母　白云母研究主要用于稀有金属花岗岩和伟晶岩。

(3)钾长石　主要用于稀有金属伟晶岩，常用的标型元素是 Li、Rb、Cs、Tl，早世代的钾长石到晚世代，上述元素有规律地增加。无矿伟晶岩中的钾长石，上述元素明显低(表 3.15)。

钾长石的结构状态受侵入体结晶期间和结晶之后流体的控制。温度、流体与岩石相互作用的持续时间和流体成分也是控制有序化的重要参数。研究表明(Badejoke，1986)具有高三斜度值的钾长石往往具有高铷含量，以钾长石的三斜度对其铷含量作图，显示明显的正相关关系(图 3.56)。对 Nb、Li、Sn、F 也有类似的趋势。研究还发现，矿化花岗岩的钾长石三斜度值高，因此，造成岩体富集 Rb、Sn、Li、Nb、F 流体，也促使岩体中钾长石有序化。反过来钾长石的有序化可用来确定岩石-流体相互作用强度和这些岩石逐渐冷却期间含水流体的性状。钾长石的三斜度与主岩中微量元素富集呈正相关关系，可作为圈定无矿花岗岩和矿化花岗岩的一种标志。

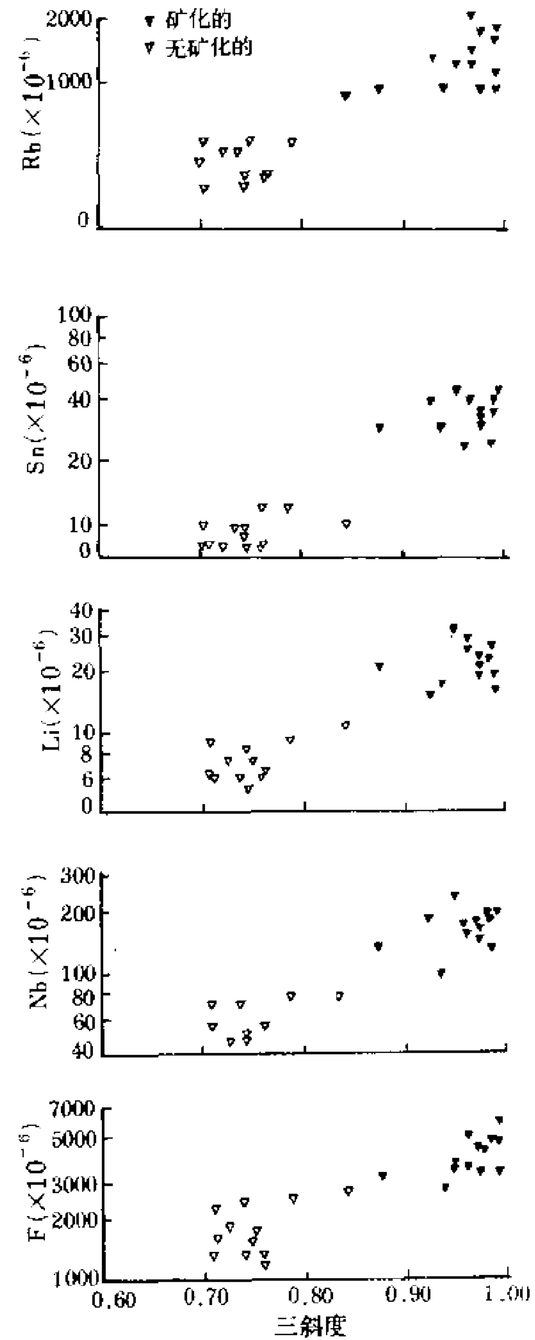


图 3.56　岩石中 Rb、Sn、Li、Nb、F 含量与钾长石三斜度关系
(Badejoke，1986)

(4)石榴子石　在金刚石勘查中最常用的指示矿物是铬镁铝榴石，然而，用这种矿物评价金伯利岩含金刚石程度往往是模棱两可的。90 年代以来，在澳大利亚发展了金刚石勘查的新方法——石榴子石 Ni 温度计(Griffin[1])，该方法依据是石榴子石中 Ni、Zn、Ga、Y、Zr 含量变化范围大，Ni 含量 10×10^{-6}—150×10^{-6}，Ni 在石榴子石和橄榄石之间的平衡分配对温度非常灵敏。在石榴石橄榄岩

① Griffin，1990，The Nickel thermometer：A new tool for diamond exploration.

中，石榴子石的镍含量与温度呈正比，据此，可建立石榴子石 Ni 温度计，其精度±50℃。这种温度计用于金刚石找矿依据于温度与深度的转换。在克拉通地热线(40mV/m²)，与金刚石共存的石榴子石 Ni 温度在 950—1 000℃。以此对坦桑尼亚的金伯利岩进行了研究，结果表明，不含金刚石的金伯利岩含有大量低温石榴子石，其 Ni 温度计温度均在 950℃以下，几乎没有 950—1 100℃的，相反，含金刚石的金伯利岩中，石榴子石 Ni 温度计具有 950—1 100℃的高峰，并有较明显的高温高峰值，几乎没有低温丰值。

石榴子石 Ni 温度计还可用于金伯利岩金刚石品位的半定量计算，这是基于岩筒的金刚石品位与岩筒中不同温度的石榴子石含量有关。

石榴子石 Ni 温度计的使用关键是镍含量的准确测定。这种方法需对单颗粒(30—50个颗粒)进行测定，质子显微探针是满足该方法要求的最佳仪器。

三、多元统计分析

对岩体含矿性评价趋向于应用综合地球化学指标，用计算机对多指标、多因素进行统计分析比少量参数所作的含矿性评价要好得多。目前采用较多的是元素的含量频率分布形式、因子分析、群分析、判别分析等。

一定的地球化学指标，在一定的地质作用过程之后，总会形成一个统计学上的母体，并对应着某种理论上的概率分布。微量元素的分布特征(分布类型及分布参数)的变化，明显地反映了成岩、成矿作用特征。单一的地球化学作用形成正态分布，多次地球化学作用叠加，其分布是偏斜的。如果一元素在岩体中的概率分布是偏斜的，则表示该元素有可能富集。具有含矿潜力的岩体，其成矿元素含量一般较高，而且分布不均匀，即元素分布具有高方差。因此，偏态分布、高方差是岩体含矿性的重要标志。偏态系数 $G=M_3/S^3$ 是衡量分布偏倚(不对称)的程度(M_3 为三阶中心矩，S 为均方差)。赵振华(1979)在研究华南花岗岩含矿性时发现，Nb、Ta、Sn、Li、Rb、Cs 等元素在燕山期花岗岩中的偏态系数明显高于加里东期花岗岩，如前者 Nb、Ta、Sn 分别为 2.35，9.36，3.51，后者为 0.75，0.32，0.50，明显指示了燕山期花岗岩中 Nb、Ta、Sn 等元素的矿化。

综合岩体中元素平均含量、标准离差、元素对比值及相关系数，可以区分超基性岩的含矿性(表 3.16)。

在含矿性分析中常用判别分析，判别分析是对所研究对象进行分类和判别的一种数学方法，判别分析可以有不同的数学模型。赵振华(1979)在对华南花岗岩成矿进行判别分析时，采用在贝叶斯准则下建立判别模型，在正态母体下导出判别函数(中国科学院地球化学研究所，1979)。逐步判别分析是将可供分类判别的变量逐一进入判别函数，使之组成的判别函数比其他变量具有更好的判别效果，并随之进行显著性检验，直至选入的变量经检验不显著为止。判别函数的表达式为：

$$Y_g(X) = \ln q + C_{0g} + C_{1g}X_1 + C_{2g}X_2 + \cdots + C_{mg}X_m \qquad (3.35)$$

C_{ig}为判别系数，$$C_{ig} = \sum_{j=1}^{M} \delta^{ij}\mu_{ig} \qquad j = 1,2,\cdots,m$$

式中 δ^{ij}母体期望值，μ_{ig}为母体的方差，G 个母体可建立 G 个判别函数，为了分类，把个体

$X=(X_1,X_2,\cdots X_m)$值代入判别函数可得 G 个 $Y_g(X)$，若 $Y_{*g}=\max[Y_g(X)]$，则可把 X 划归母体 $*g$。

表 3.16 与铜镍矿化有关的超基性岩体中成矿元素的含量及其他参数值

岩体类型	无矿超基性岩(40个地段,616个样)				矿化超基性岩(5个地段,91个样)				含矿超基性岩体(16个地段,372个样)			
平均含量 Cu	25.9				52.2				439			
(10^{-6})Ni	579				842				1 875			
Co	43.9				43.5				83.7			
S	590				1 770				5 820			
标准离差 Cu	74.5				166				1 111			
(10^{-6})Ni	483				687				3 577			
Co	33.3				45.4				84.5			
S	1 070				5 590				13 700			
元素对比值 S/Ni	1.0				2.1				3.0			
Ni/Co	13.2				19.1				22.4			
Ni/Cu	22.1				16.1				4.3			
元素之间	Cu	Ni	Co	S	Cu	Ni	Co	S	Cu	Ni	Co	S
相关系数 Cu	1	−0.19	0.18	0.38	1	0.05	0.43	0.52	1	0.36	0.42	0.63
Ni		1	0.56	0.20		1	0.81	0.44		1	0.39	0.67
Co			1	0.40			1	0.64			1	0.67
S				1				1				1

赵振华(1979)选择 Nb、Ta、RE、Zr、Ba、Be、Co、Cr、Cu、Ga、Ni、Pb、Sn、Sr、V、Ti、F 等 17 种微量元素对华南花岗岩进行轻、重稀土元素矿化花岗岩判别，获得判别函数如表 3.17。

表 3.17 稀土元素矿化花岗岩判别步骤及判别函数

步骤	引入变量	变量判别能力及检验 U	F	判别函数	母体判别效果及检验 X^2	D^2	F
1	Ga	0.23	88.13	$Y_{\Sigma Ce}=-2.04+3530.8X_{Ga}$ $Y_{\Sigma Y}=-16.94+10164.6X_{Ga}$	37.72	14.43	88.13
2	Sn	0.11	28.88	$Y_{\Sigma Ce}=-3.29+4853.1X_{Ga}+383.2X_{SN}$ $Y_{\Sigma Y}=-36.31+15382.7X_{Ga}+1512.4X_{SN}$	56.18	36.02	105.75

从判别函数中还可以看出轻、重稀土元素矿化花岗岩微量元素组合特征不同，重稀土元素花岗岩明显富 Sn 和 Ga。

法国地质调查局 1980 年从 11 个国家采集 712 个基性-超基性样品[①]，每个样品进行了 30 多种主、微量元素分析，通过判别分析揭示杂岩富集硫化物的能力，建立了含矿和不含矿的判别函数。在判别分析中，主要是岩体各类岩石元素含量的算术平均值和均方差。例如，对于纯橄榄岩相样品建立了判别函数：

① 国外火成岩含矿性地球化学评价标志研究，地质科技资料选编(89)1984，174—192。

不含矿样品$=0.09SiO_2+0.29Al_2O_3+0.32Fe_2O_3+0.25MnO+0.30CaO$

$+0.08Na_2O+0.16MnO+0.61B+0.28V+0.63Cr+0.04Zn+0.51Pb$

含矿样品$=0.54MgO+0.45S$

第七节　成岩成矿的构造环境

一、微量元素组合与构造环境

随着板块学说研究的深入，恢复地壳中各种岩石或矿床形成时的构造环境研究越来越引起人们的广泛注意。在宏观条件下，一般是根据地球物理资料(如重力、天然或人工地震)研究地壳结构，并根据岩石类型组合恢复古构造环境(俯冲带、岛弧、洋中脊、弧后、板块内部等)。近年来的研究表明，不同构造环境形成的各种岩石的微量元素含量与组合、同位素组成均有较明显差异。富集在洋壳中的元素为Ti、Mn、P、Co、Ni、Cr、V、Cu、Zn、Au、Ag、Mo等；富集在陆壳中的元素为REE、W、Sn、U、Th、Be、Rb、Cs、Ta等。由于板块运动，使洋壳与陆壳之间及它们与上地幔之间不断发生物质交换，它们的成分不断发生变化。覆盖在海洋板块上的沉积物随板块俯冲而被带到上地幔，在地幔高温下熔融并与板块上面的大陆地幔物质混合，造成俯冲带大陆地幔楔子成分变得十分复杂。在靠近深海沟一侧主要形成拉斑玄武岩，在俯冲带内侧则形成高铝玄武岩和碱性玄武岩。板块俯冲越深，地幔交代作用越发育。根据部分熔融过程中元素的分配特点，在上述条件下大离子亲石元素，如K、Rb、Sr、U、Th、REE等向上部愈来愈富集，造成在这些不同构造环境形成的玄武岩类在微量元素含量上有明显差异：岛弧岩浆岩系列富集大离子亲石元素，洋中脊玄武岩则恰相反，例如，稀土元素组成有明显差异，洋中脊玄武岩为轻稀土元素亏损型，(La/

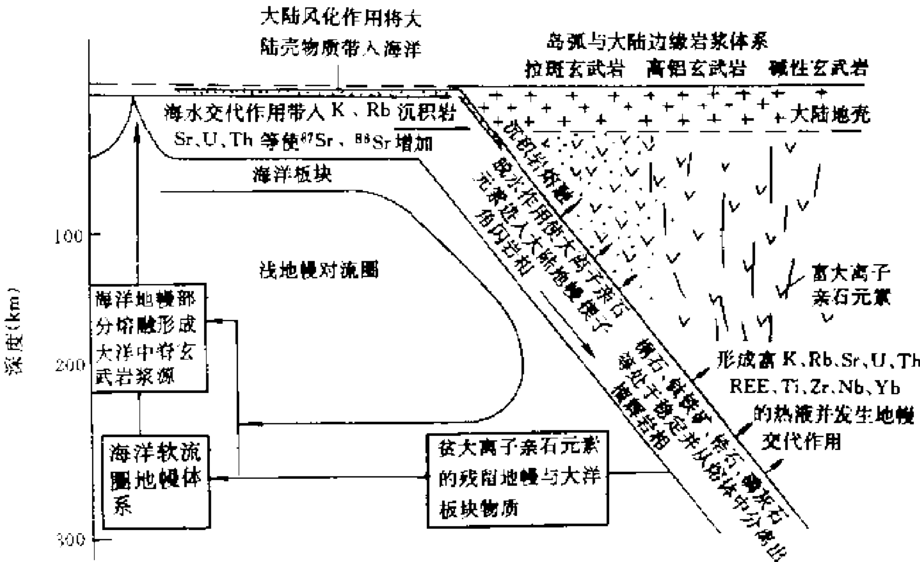


图 3.57　俯冲带地壳与地幔的地球化学循环

$Sm)_N<1$，而岛弧玄武岩则相对富集轻稀土元素，$(La/Sm)_N>1$。过渡组元素 Cr、Ni、Sc、Ti、V、Co、Cu、Zn 等含量也有明显差异。洋中脊玄武岩镍含量可达 300×10^{-6}，Cr 为 700×10^{-6}，即使高度演化后 Ni 含量也可达 25×10^{-6}，Cr 为 100×10^{-6}，一般情况下镍含量为 135×10^{-6}，Cr 为 270×10^{-6}。岛弧玄武岩相对贫镍和铬，铬含量变化范围为 $15-109\times10^{-6}$，平均 45×10^{-6}。图 3.57 是这种过程中微量元素变化的概括。由图可见，由于地幔对流作用，俯冲带大陆地幔下贫大离子亲石元素的物质回到洋底地幔，形成洋中脊玄武岩的母源物质，造成洋中脊玄武岩更严重亏损大离子亲石元素。

由上述不难看出，在一个横穿不同构造单元的不同剖面上，化学成分，特别是微量元素含量和组合出现规律性变化，即成分极性，例如，岛弧的极性（正常极性、倒转极性）不仅可以从岛弧与海沟的位置关系，岛弧弧形凸面的指向及贝尼奥夫带的倾向等方面显示出来，而且可根据横越岛弧或活动大陆边缘的火山岩（有时还有深成岩）中某些成分发生规律的递变，从而也可以反映出岛弧的极性，称为岛弧的成分极性。

横越岛弧或活动大陆边缘，随俯冲深度加大，拉斑玄武岩系列、钙碱系列和碱性系列的火山岩依次排列。相应的成分变化以碱含量最为显著，对于 SiO_2 含量相同的火山岩，K_2O+Na_2O，K_2O，K/Na 值向俯冲带深度增大方向递增，Condie（1976）给出了钾含量与俯冲带深度 SZ 的定量关系。除了 K_2O 和总碱含量外，下列微量元素也显示出横越岛弧的成分递变现象：

大洋————————————————→大陆

K，K+Na，Rb，Sr，Ba，Cs，P，Pb，U，Th，REE，Rb/Sr，La/Yb

Fe，Y，HREE，K/Rb，Na/K

←————————　————————————

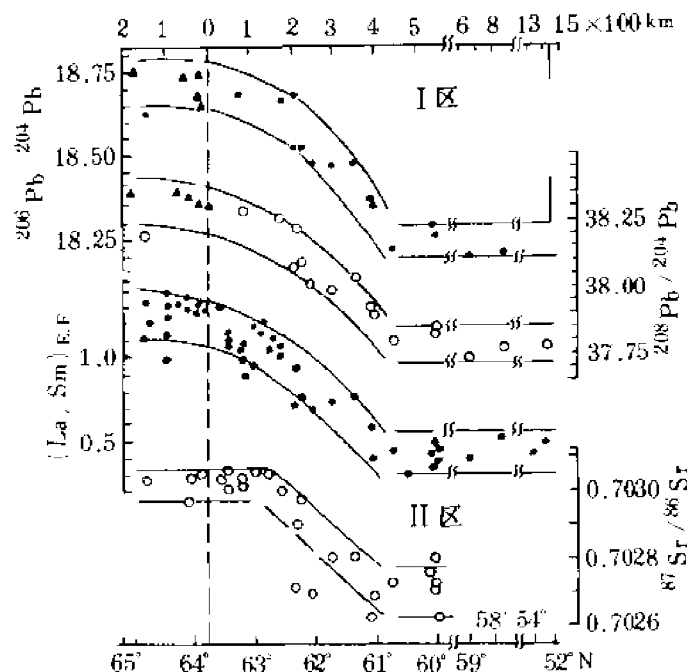


图 3.58　冰岛雷克雅内斯大洋中脊区铅、锶同位素及 La/Sm 值随距离的系统变化

Ⅰ区：1. ● $^{206}Pb/^{204}Pb$；2. ▲引自孙贤术，1975；Ⅱ区：1. ● La/Sm；2. ○ $^{87}Sr/^{86}Sr$

横越岛弧所出现的这种地球化学“梯度”显然与向陆侧倾斜俯冲带有关。

在一些洋中脊与热点靠近的地方，火山岩中铅、锶同位素和 La/Sm 值随其距离呈系统变化，近热点区比值高，大洋中脊则发生亏损，如冰岛位于洋中脊热点上，其 La/Sm，$^{87}Sr/^{86}Sr$，$^{206}Pb/^{204}Pb$，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 都随距离系统变化(图 3.58)。

基于上述特征，许多学者建立了以微量元素组合为基础的构造环境判别图解。

二、玄武岩类

Pearce 等(1973，1982)根据玄武岩类型与构造环境之间的关系，将其划分为三种主要类型：洋中脊玄武岩(MORB，在板块边缘深海环境喷发)；火山弧玄武岩(VAB，在汇聚板块边缘喷发)；板内玄武岩(WPB，在远离板块边缘喷发)。每一种类型又可划分不同的亚类，如 MORB 和 WPB 可划分为拉斑玄武岩和碱性玄武岩。不同构造环境产出的玄武岩具有不同的微量元素组合特征(见后面表 3.18)。以标准洋中脊玄武岩为基准，对上述各种不同构造环境的玄武岩作图，可见它们具有不同的地球化学形式，其主要特点如下：

1) 拉斑玄武质的洋中脊玄武岩具有平坦的分布形式(图 3.59a)；

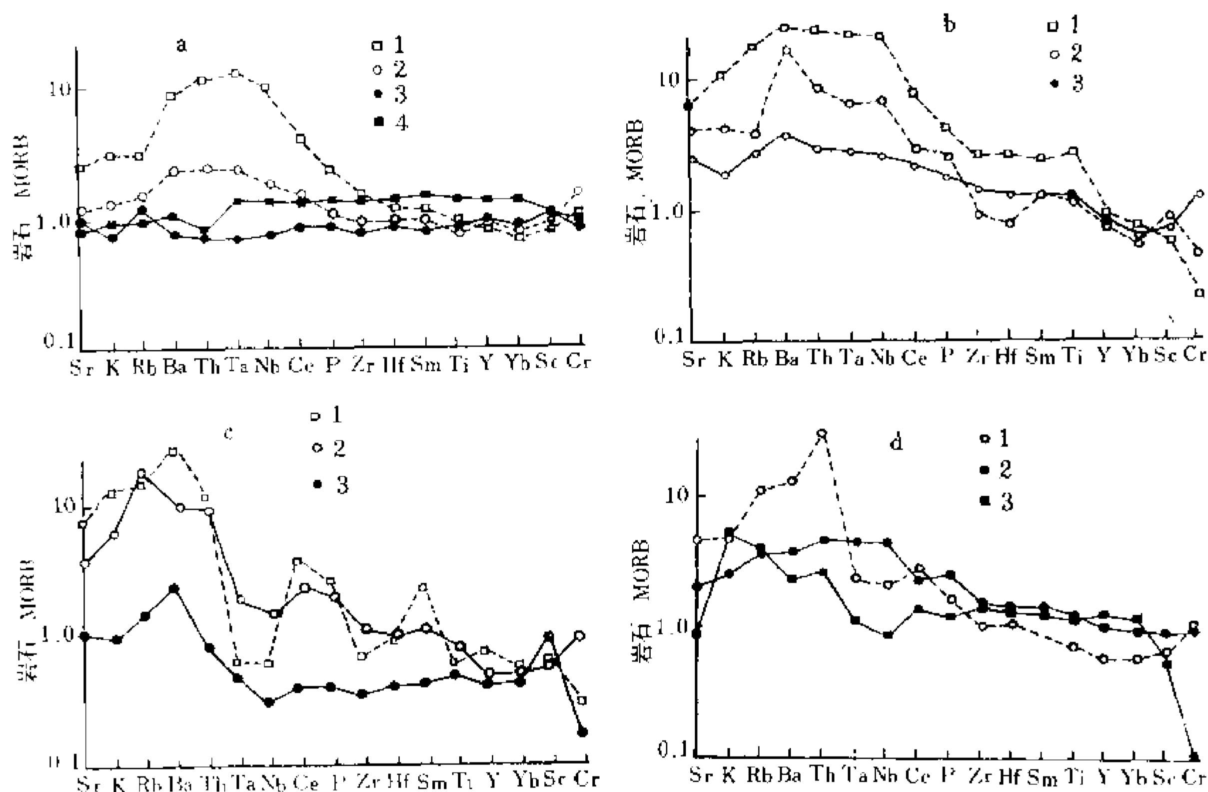


图 3.59 以平均拉斑玄武质 MORB 为标准化的玄武岩地球化学形式

(Pearce et al.，1982)

a. 洋中脊玄武岩(1. 碱性的；2. 拉斑-碱性的；3. 拉斑质缓慢扩张洋脊；4. 拉斑质快速扩张洋脊)；b. 板内玄武岩(1. 碱性的，2. 拉斑-碱性的，3. 拉斑质)；c. 火山弧型(1. 碱性的，2. 钙碱性的，3. 拉斑质)；d. 过渡型[1. 钙碱性-碱性，2. 拉斑质(MORB-WPB)，3. 拉斑质(MORB-VAB)]

2）拉斑玄武质的板内玄武岩呈“隆起”型，除 Y、Yb、Sc、Cr 外所有元素均富集（图 3.59b）；

3）碱性 MORB 也呈“隆起”型，但 Ti、Y、Yb、Sc、Cr 不富集（图 3.59a）；

4）碱性 WPB 呈双“隆起”，即有 Ba、Th、Ta 和 Nb 的强烈富集，又有 Hf、Zr、Sm 的富集（图 3.59b）；

5）拉斑玄武质 VAB 以 Sr、K、Rb、Ba 的选择性富集（Th 较弱）及 Ta 到 Yb 所有元素丰度低为特征（图 3.59c）；

6）钙碱性 VAB 以 Sr、K、Rb、Ba、Th 较强富集和 Ce、P、Sm 富集为特征（图 3.59c）；

7）过渡型岩浆兼有其相应端元组分的特征，例如，雷克雅内斯洋脊样品的微量元素组合特征介于拉斑玄武质 MORB 和拉斑玄武质 WPB 之间（图 3.59d）；

8）快速扩张的洋脊玄武岩投影点高于标准 MORB，而缓慢扩张的洋脊玄武岩则相反（图 3.59a）；

根据上述特点可以归纳出不同构造环境中玄武岩微量元素组合特点，并据此构筑特征判别图：

1. 板块内部环境

富集 Sr、Rb、K、Ba、Th、Ta、Nb、Ce、P、Sm、Zr、Hf、Ti，但这些元素也可在岛弧和碱性的洋中脊玄武岩中富集，而板内岩浆类型具有较高的 M_1/M_2 值（M_1＝Ti，Zr，Hf；M_2＝Y，Yb，Sc）。因此，用 Ti/100-Zr-3Y 三角图和 Ti/Y-Zr/Y 图解，可以将板内玄武岩与其他类型玄武岩区分开，并可部分地将 MORB 与 VAB 区分开（图 3.60）。

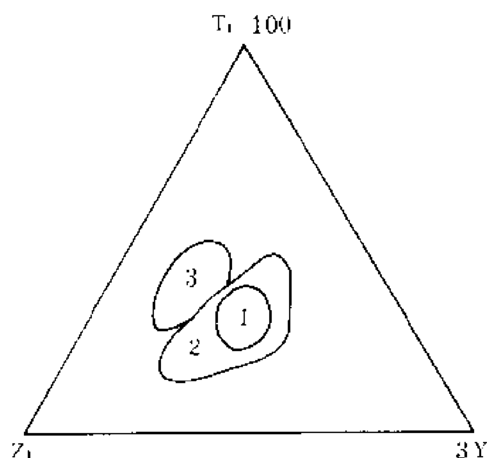


图 3.60　鉴别板内玄武岩的 Ti-Zr-Y 图解
1. 洋岛玄武岩，洋中脊玄武岩；2. 火山弧玄武岩，包括钙碱性玄武岩和低钾拉斑玄武岩；3. 洋岛和板内玄武岩

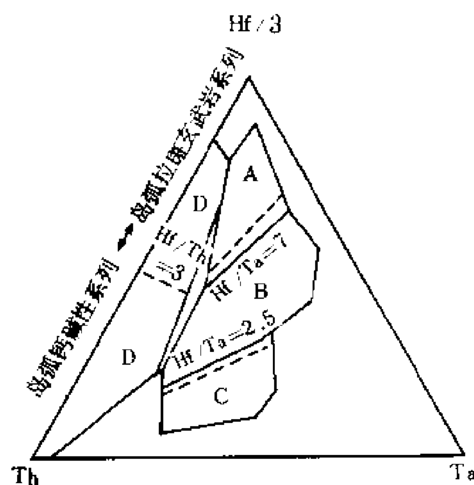


图 3.61　鉴别火山弧型玄武岩的 Hf-Th-Ta 图解（Wood，1980）
A. N 型洋中脊玄武岩；B. E 型洋中脊玄武岩和拉斑质板内玄武岩及其分异物；C. 碱性板内玄武岩及其分异物；D. 破坏性板块边缘玄武岩及其分异物

2. 火山弧环境

富集 Sr、Rb、K、Ba、Th，有时 Ce、P、Sm 也富集；Ti、Y、Yb 亏损，有时 Zr、Hf、Nb、Ta、Ce、P、Sm 也亏损。因此，最有效的判别标准应是 M_1/M_2 值高（M_1＝Sr、Rb、K、Ba、Th；M_2＝Ta、Nb）。由于 Sr、K、Rb、Ba 活动性高，M_1 中以 Th 最有效。Wood 等（1979a，b，c）、Wood（1980）以 Th/Ta 为基础建立了 Hf/3-Th-Ta 图解；Pearce 建立了 Th/Yb-Ta/Yb 图解；Noire 建立了 Hf/Ta-Hf/Th 图解（图 3.61），由图可见，VAB 明显靠近三角形的 Hf-Th 边和 Th 角。

此外，也可根据 VAB 亏损钛、钇、镱的特点建立 Cr-Y 图解（图 3.62），类似的图解有 Ti-Cr，Ni-Y，Ti/Cr-Ni 等。用 Zr/Y-Zr 图解可以区分大陆火山弧型及大洋火山弧型玄武岩，前者以高 Zr/Y 值为特征。

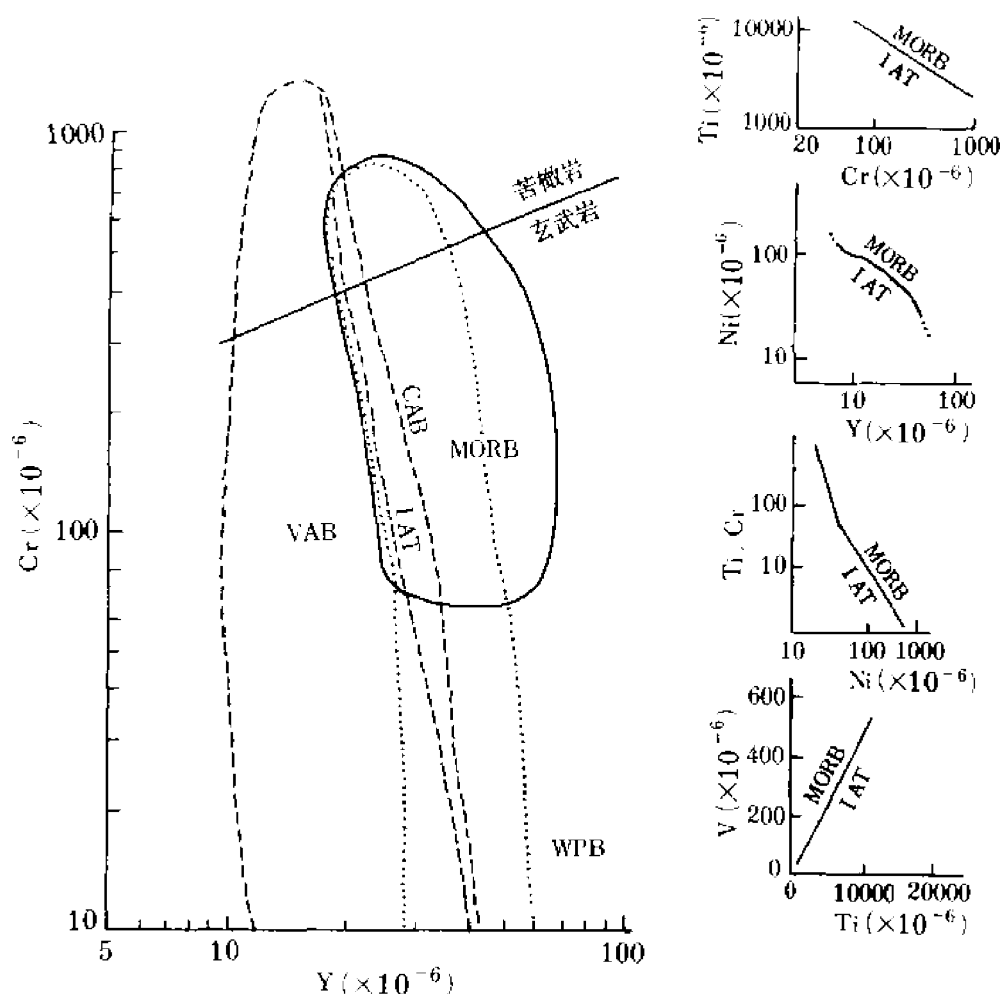


图 3.62　鉴别火山弧型玄武岩的微量元素图解

（Pearce，1982）

MORB. 洋中脊玄武岩；WPB. 板内玄武岩；CAB. 钙碱玄武岩；IAT. 岛弧拉斑玄武岩；VAB. 火山弧玄武岩

Shevais(1982)提出了 Ti-V 图解，由于不同构造环境中形成的玄武岩 Ti/V 值不同，因而在图解中它们占据不同的位置。Hodder(1985)认为，Ti/V 值的变化实质上受玄武岩形成深度的控制。大陆溢流玄武岩(CFB)和洋岛玄武岩(OIB)是从地幔羽形成的(源深度 150—200km)，洋脊玄武岩(MORB)形成深度>200km，岛弧玄武岩(IAB)是由亏损的洋脊玄武岩母体物质和消减的洋壳混合熔融而形成，它们的形成深度顺序为 IAB>MORB>OIB(CFB)，Ti/V 值按 IAB→MORB→CFB 逐渐增加(图 3.63)，因此，Ti/V 值可作为玄武岩形成深度的判据。分异作用，特别是磁铁矿和角闪石的分离结晶作用可造成 Ti/V 值增加。

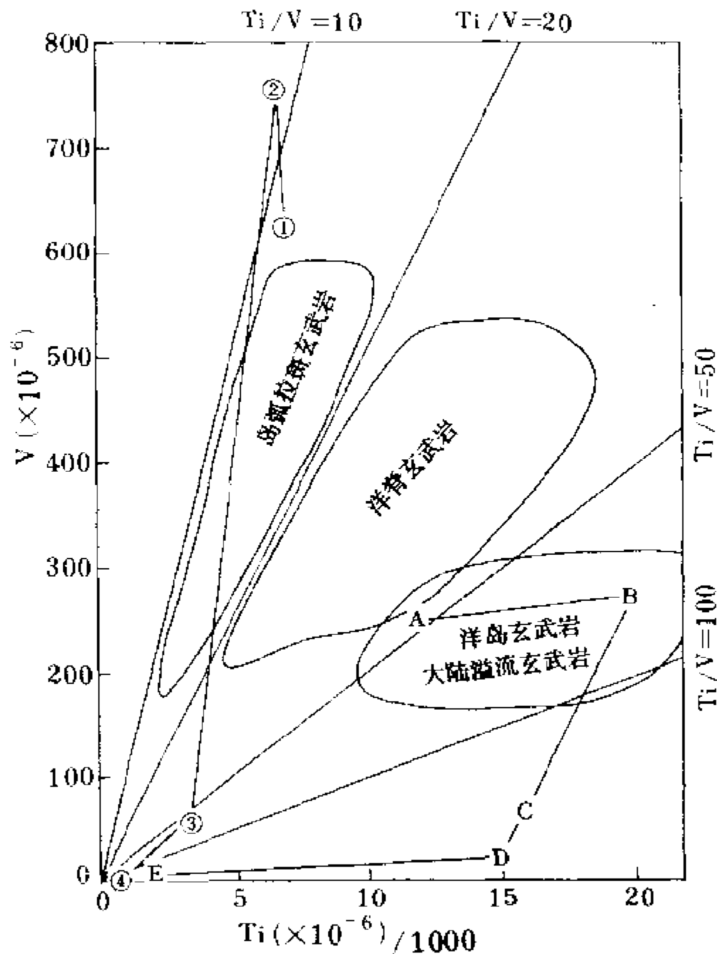


图 3.63　不同类型玄武岩的钛-钒比值变化

(Shevais，1982)

图中细线代表板块内部火山岩(A. 苦橄玄武岩；B. 玄武岩；C. 安迪斯安山岩；D. 奥长粗面岩，E. 粗面岩)和岛弧喷出岩(①橄榄玄武岩；②拉斑玄武岩；③石英粗面岩；④流纹岩)Ti/V 值变化趋势

但总的来看，Hf-Th-Ta 图对鉴别钙碱性玄武岩最有效；Y-Cr 图对区分岛弧拉斑玄武岩最有效。Holm(1985)考虑到上述不同构造环境火山岩判别图一般都包括了拉斑玄武岩类和碱性玄武岩，对洋岛和大陆环境来说，在某些图上常出现双峰分布，两种玄武岩难以区分。另外有些构造环境如大陆和大洋板内玄武岩的区分是较困难的，因此，他提出只要把拉斑玄武岩投影到 Wood 等(1979a，b，c)给出的亲湿岩浆元素图中，上述问题可得到解

决。在大多数板块构造环境中，拉斑玄武岩均有出现，它是由高度部分熔融形成的，其化学成分能真实地反映出构造环境，而且由于省去了碱性玄武岩，避免了与双峰分布发生混淆。拉斑玄武岩可能有四种构造环境：板块内部的洋岛拉斑玄武岩(OIT)、大陆拉斑玄武岩(CT)；板块边缘：洋脊和洋底拉斑玄武岩(OFT)，破坏性板块边缘的低钾拉斑玄武岩(LKT)。它们的十五个重元素的平均含量列于表 3.18。

目前，直观对比被认为是识别这些环境重元素模式(平均浓度以原始地幔成分标准化图解)相似性和差异性的最好方法，包括估价重元素绝对值、重元素模式趋势、模式图的正、负斜率、偏离总趋势值的大小、数目和方向。图 3.64 和图 3.65 分别是洋岛和大陆环境拉斑玄武岩和玄武安山岩的重元素丰度图。由图可以看出：

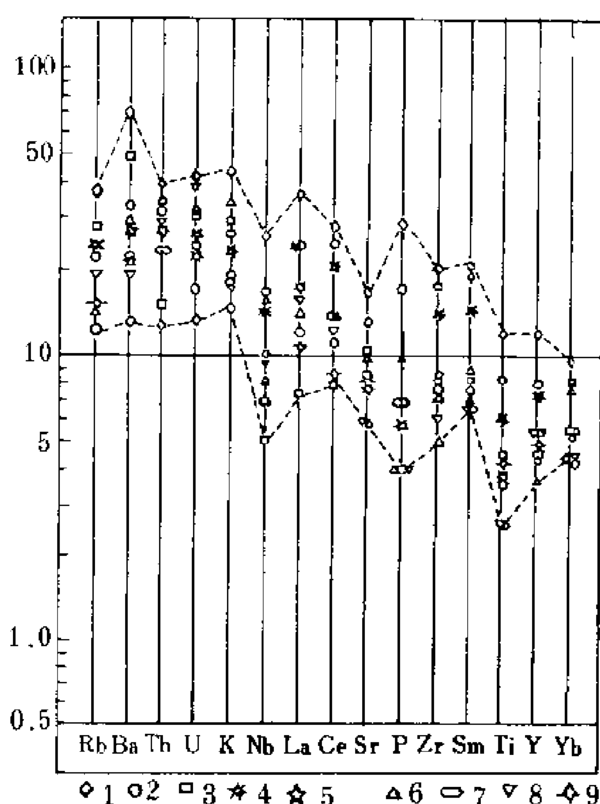


图 3.64 大陆环境拉斑玄武岩和玄武质安山岩的重元素丰度图

1. 亚基马亚组哥伦比亚河区；2. 达尔斯兰德盆地玄武岩；3. 西伯利亚高地玄武岩；4. 东北美辉绿岩区；5. 基韦诺玄武岩区；6. 塔斯马尼亚玄武岩区；7. 卡鲁玄武岩；8. 南极玄武岩；9. 摩洛哥粒玄武岩

洋岛拉斑玄武岩：具有弱 U 负异常，Nb 正异常，Sm-Yb 具明显负斜率；

大陆拉斑玄武岩：总斜率为负，Nb 具负异常；

洋脊和洋底玄武岩：具正斜率，模式线从左到右趋于拉平；

岛弧和大陆边缘拉斑玄武岩：具负斜率，Nb 为负异常，Sr 为正异常；

除上述构造环境外，还可以判断次级板块构造环境。

富集洋中脊玄武岩：重元素模式为负斜率、负 K 和 Sr 异常，Nb 正异常，而正常洋中脊玄武岩恰相反；

弧后型：主要弧后盆地和边缘海盆，重元素模式斜率平缓，Rb-Ba-Th-U 具正向梯度，

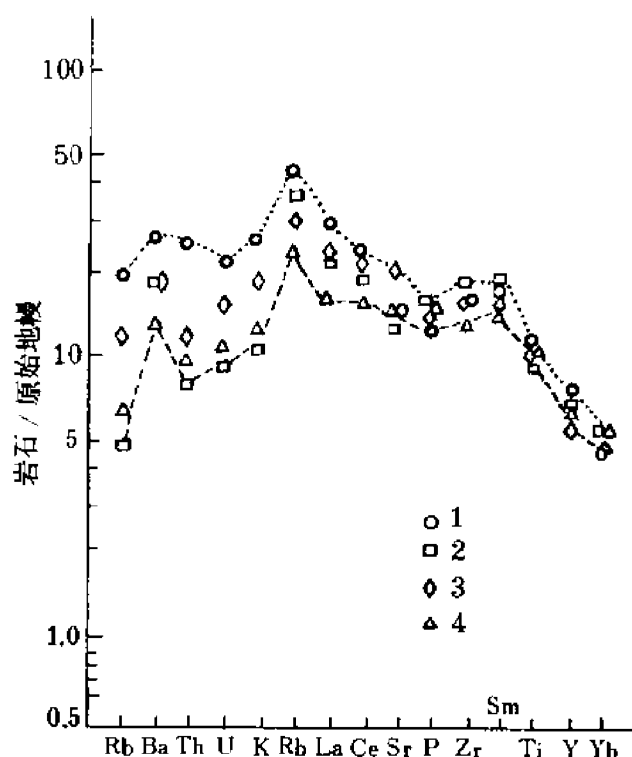


图 3.65 洋岛环境拉斑玄武岩和玄武质安山岩的重元素丰度图

1. 留尼汪；2. 复活节岛；3. 夏威夷；4. 皇帝海山链

表 3.18 各主要构造岩浆环境的重元素的平均浓度和原始地幔的标准化值

(Wood et al., 1979 a, b, c)

元素名称	OIT		CT		OFT		LKT		n
	$\bar{x}$	$\bar{x}_n$	$\bar{x}$	$\bar{x}_n$	$\bar{x}$	$\bar{x}_n$	$\bar{x}$	$\bar{x}_n$	
Rb	8.77	10.2	20	23	2.42	2.8	6.26	7.3	0.86
Ba	143	19	234	31	29.2	3.9	99	13	7.56
Th	1.31	13.6	2.5	26	0.315	3.3	0.447	4.7	0.096
U	0.38	14.1	0.73	27	0.145	5.4	0.189	7.0	0.027
K	4 158	16.5	6 300	25	1 663	6.6	2 797	11.1	252
Nb	20	33	7.7	12.4	4.35	7.0	1.26	2.0	0.62
La	15.8	22	12.8	18	3.6	5.1	2.9	4.1	0.71
Ce	38	20	29	15.3	10.5	5.5	8.22	4.3	1.90
Sr	350	15.2	216	9.4	119	5.2	267	11.6	23
P	1 284	14.2	868	9.6	615	6.8	470	5.2	90.4
Zr	174	15.8	114	10.4	96	8.7	37	3.4	11
Sm	6.24	16.2	4.24	11.0	3.19	8.3	1.65	4.3	0.385
Ti	15 728	10.3	7 940	5.2	8 704	5.7	4 581	3.0	1 527
Y	30.7	6.3	29.7	6.1	35	7.2	15.6	3.2	4.87
Yb	2.27	5.3	2.58	6.0	3.28	7.6	1.58	3.7	0.43

$\bar{x}$. 绝对值(10^{-6})；$\bar{x}_n$. 原始地幔的标准化值；OIT. 洋岛拉斑玄武岩；CT. 大陆拉斑玄武岩；OFT. N-MORB 型；LKT. 贝尼奥夫带的低钾拉斑玄武岩；n. 原始地幔成分。

Nb 具负异常。

我国西藏地区存在南北两条蛇绿岩带。南带(日喀则)蛇绿岩中玄武岩稀土元素分析结果均显示轻稀土元素亏损型模式，$(Ce/Sm)_N$ 范围为 0.57—0.83，平均 0.72，表明南带

玄武岩属洋中脊型，这条蛇绿岩带应代表古地中海大洋型岩石圈碎块。北带玄武岩则具有三种稀土元素分布模式：N 型（正常型），$(La/Sm)_N=0.5$；T 型（过渡型），$(La/Sm)_N\sim1$；E 型（富集型），$(La/Sm)_N>2$。表明此带可能代表了大陆裂谷转化为小洋盆阶段下形成大洋岩石圈的一部分，小洋盆的封闭没有伴随俯冲作用，蛇绿岩属热点或热地幔柱，有的学者认为这里属弧后盆地。

我国东北弓长岭变火山沉积岩系中，变玄武岩为拉斑玄武岩和安山岩互层，这些拉斑玄武岩为轻稀土元素富集型，表明它们不是洋壳的一部分，不可能发育于洋中脊环境，而铬、镍含量又高于岛弧拉斑玄武岩，Cr-MgO，Ni-MgO 为线性演化趋势，表明它们不可能是岛弧环境，因此最可能产于水下硅铝层的裂谷环境（李曙光，1984）。

三、微量元素分布与俯冲带深度

在大洋板块向大陆板块俯冲地带，岛弧岩浆系列中的 K、Rb、Cs、LREE 等元素含量随板块俯冲深度增加而增加。Condie 等（1973）给出 SiO_2 为 60%标定 K_2O 含量来判断俯冲带深度，$H=89.3(K_2O)-14.3$，并指出俯冲带有关的年轻火山岩中 Rb、Sr 分布对地壳厚度很灵敏。利用环太平洋带年轻火山岩中 Rb-Sr 变化曲线与可靠的地壳厚度数据，绘制了 Rb-Sr 地壳厚度格子图（图 3.66）。Codie 等（1973）指出，岛弧钙碱亚系火山岩中 Rb-Sr 数据能精确反映地壳厚度，其次是岛弧拉斑玄武岩亚系。对于活动的陆缘，钙碱性亚系和钾玄武亚系火山岩中 Rb、Sr 均能较好地反映地壳厚度。

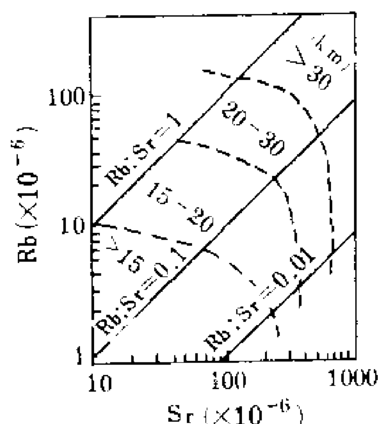


图 3.66 Rb、Sr 分布与地壳厚度
（Condie et al.，1973）

安山岩类的稀土元素含量与俯冲带深度之间有较密切关系。对印尼爪哇和巴厘玄武质安山岩的稀土元素组成研究表明，轻稀土元素（La）含量与俯冲带深度 H 呈明显正相关关系，即随俯冲带深度增加，镧含量增加，但重稀土元素钇含量变化不大，随俯冲带深度增加，钇含量基本保持不变（图 3.67）

Nakamura 等（1985）在用原始地幔为标准，用 Rb、Ba、Th、Ta、K、La、Ce、Sr、Nb、Sm、Ti、Tb、Y、Yb 等按不相容性程度降低为横坐标的图解中（NAP 图解），提出用 K^* 表示火山岩受岛弧作用影响的程度，这是基于铌亏损和钾富集是岛弧火山作用的主要特征。根据上述不相容性排列顺序，K^* 值由相邻元素 Ta、La 标准化值计算：

$K^*=2K_N/(Ta_N+La_N)$，离俯冲带越远，K^* 越小，K^* 反映了钾富集的程度，可作为岛弧岩浆加入的程度。大陆碱性玄武岩、洋岛玄武岩 $K^*<1$，相对于 La 和 Ta，K 亏损，在日本东北次碱性玄武岩 $K^*>2.8$，西南日本中部的玄武岩 K^* 值平均 1.1—1.2，而朝鲜和我国东北的玄武岩 K^* 值低于 1.0，表明远离俯冲带使 K^* 值愈来愈低。

Fujitani 和 Masuda（1981）对日本北海道南部和本州岛东北的第四纪火山岩（主要为安山岩）的稀土元素分析表明，轻稀土元素的斜率与其距火山弧前缘的距离密切相关。用 S 代表火山岩岩石稀土元素分布模式图中轻稀土元素的斜率（可用轻稀土元素球粒陨石

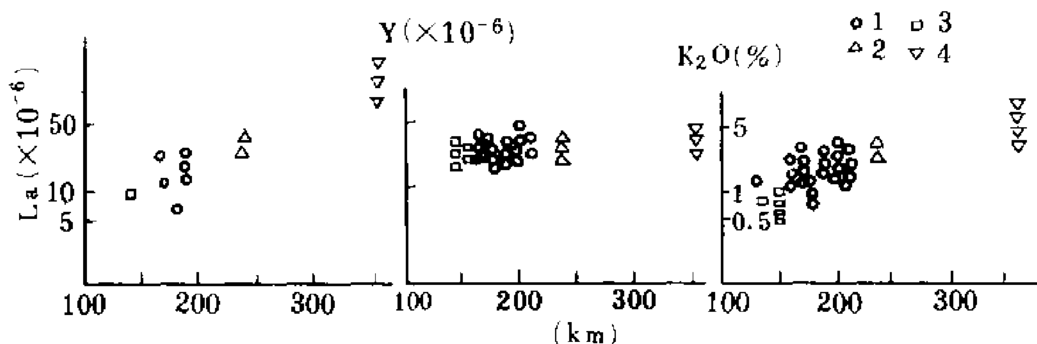


图 3.67　印尼爪哇和巴厘玄武质安山岩($SiO_2$52%—557%)的

K_2O、La、Y 与俯冲带深度的关系

(Whitford et al.,1979)

1. 钙碱熔岩;2. 拉斑质熔岩;3. 高钾钙碱熔岩;4. 高钾碱性熔岩

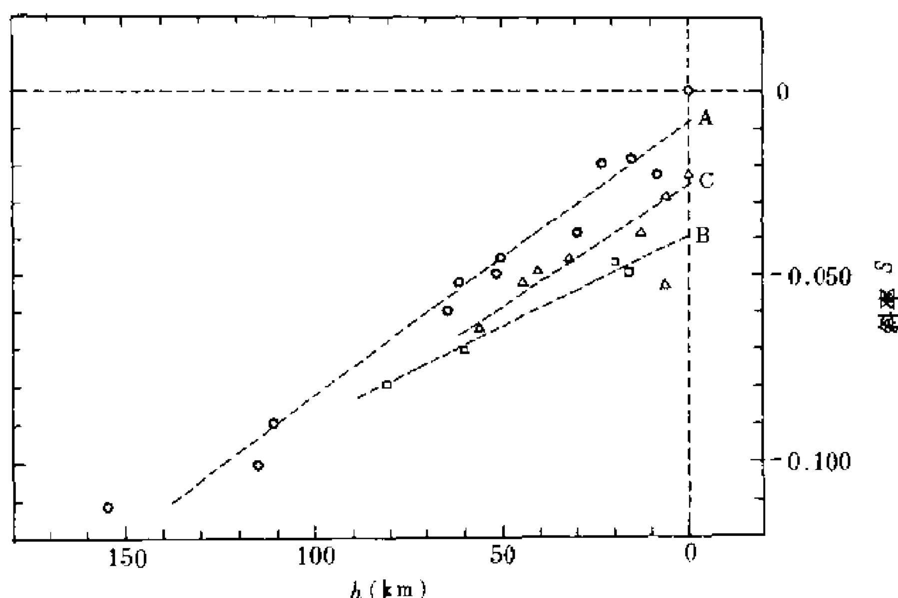


图 3.68　轻稀土元素斜率 S 与距第四纪火山弧前缘的距离关系

(Fujitani, 1981)

A. 日本东北部火山弧的北部;B. 日本东北部火山弧的南部;C. 千岛火山弧

标准化值的对数值,随原子序数增加一个单位的变化率来表示),将各分析样品的 S 值和其相应的距第四纪火山弧前缘的距离作图(从太平洋向日本海方向,图 3.68),可以看出,随样品距第四纪火山弧前缘的距离增加,轻稀土元素的斜率(S)明显增加。用最小二乘法在图上划出 A、B、C 三条直线,A、C 是近于平行的,表明千岛火山弧的东部末端与日本东北部火山弧的北部在稀土元素,特别是轻稀土元素的分布,在从海沟向大陆边缘方向是非常相似的。而日本东北部火山弧的南部与其北部在稀土元素与火山弧前缘的依赖关系上

是不同的。这表明所研究区域即千岛火山弧与日本东北火山弧南部的上地幔结构是相似的。

四、花岗岩类

近些年来,对花岗岩类分类的重要发展趋势是按其形成的构造环境进行分类。早在1976年斯特里克森依据标准成分进行的花岗岩分类就提出了构造背景的信息,Debon和Le Fort(1982)提出的特征矿物图解也包含着化学成分的矿物分类所固有的构造背景信息。最为突出的是Pitcher(1983)把I型和S型花岗岩原来的成因概念扩展为构造环境,S型是大陆碰撞产物,I型是科迪勒拉和造山后隆起环境的产物,A型和M型则分别是非造山和大洋弧环境。在上述各种分类中一般仅是依据少数变量,且变量不是按构造环境分类目的而选择的。英国学者Pearce等(1984)从已经过详细地质、地球化学研究的构造环境出发,以它们的地球化学和矿物组合特征为基础,同时以构造环境为判别目标,建立了包括600个化学成分的数据库,其中微量元素是主要的,包括K、Rb、Sr、Y、Zr、Nb(有时包括Ce、Ba)、RE、Hf、Ta、Th。Pearce等(1984)所选择的这些花岗岩的构造环境是经多种研究资料确定的,分别为洋脊型、火山弧型、板块内部型和板块碰撞型等四种。它们的主要特点如下:

洋脊型:包括正常洋脊(N型)、异常洋脊、弧后盆地洋脊和俯冲带上洋脊;

火山弧型:拉斑玄武岩火山弧、钙碱性火山岩火山弧、活动大陆边缘火山弧;

板块内部型:内陆环状杂岩和地堑、减薄陆壳、大洋岛屿;

板块碰撞型:包括陆-陆碰撞同构造,陆-陆碰撞构造后,陆-弧碰撞同造山。

在建立花岗岩类形成构造环境判别图中,采用理想的洋脊花岗岩为作图标准化成分,因为它是由正常洋中脊玄武岩经分离结晶作用形成的,这种标准成分代表的是未受地幔富集影响的对流上地幔,经历了斜长石-橄榄石-单斜辉石-磁铁矿的简单结晶作用,未受地壳熔融、同化或挥发分作用过程。

当所研究的花岗岩用这种标准成分的花岗岩进行标准化作图时,若图形偏离平坦图式,则表明该花岗岩偏离了上述形成过程。此外,由一种构造环境到另一种构造环境,花岗岩的标准成分发生系统变化。上述四种构造环境花岗岩微量元素标准化后的形式如图3.69。

不同构造环境花岗岩的微量元素组合特点如下:

洋脊花岗岩:标准化后图式呈平坦型,大多数正常洋脊花岗岩微量元素标准化值近于1,K、Rb明显亏损;异常洋脊花岗岩以Th、Ta、Nb、Ce丰度高而偏离平坦图式;俯冲带洋脊花岗岩Ta、Ba含量高,K、Rb含量较低。

火山弧花岗岩:Ta、Nb、Ce、Hf、Sm、Zr、Y、Yb等含量低,均低于标准洋脊花岗岩,Ba、Th略有富集。

板内花岗岩:以明显亏损Ba和富集其余11种微量元素为特征,其中K、Rb、Th、Ta富集更为明显。

碰撞型花岗岩:与大多数钙碱性火山弧花岗岩微量元素相似,以Rb明显富集为特征,K、Th含量也较高,Ba相对亏损,但Ce、Hf、Zr、Sm、Y、Yb等明显低于洋脊花岗岩。

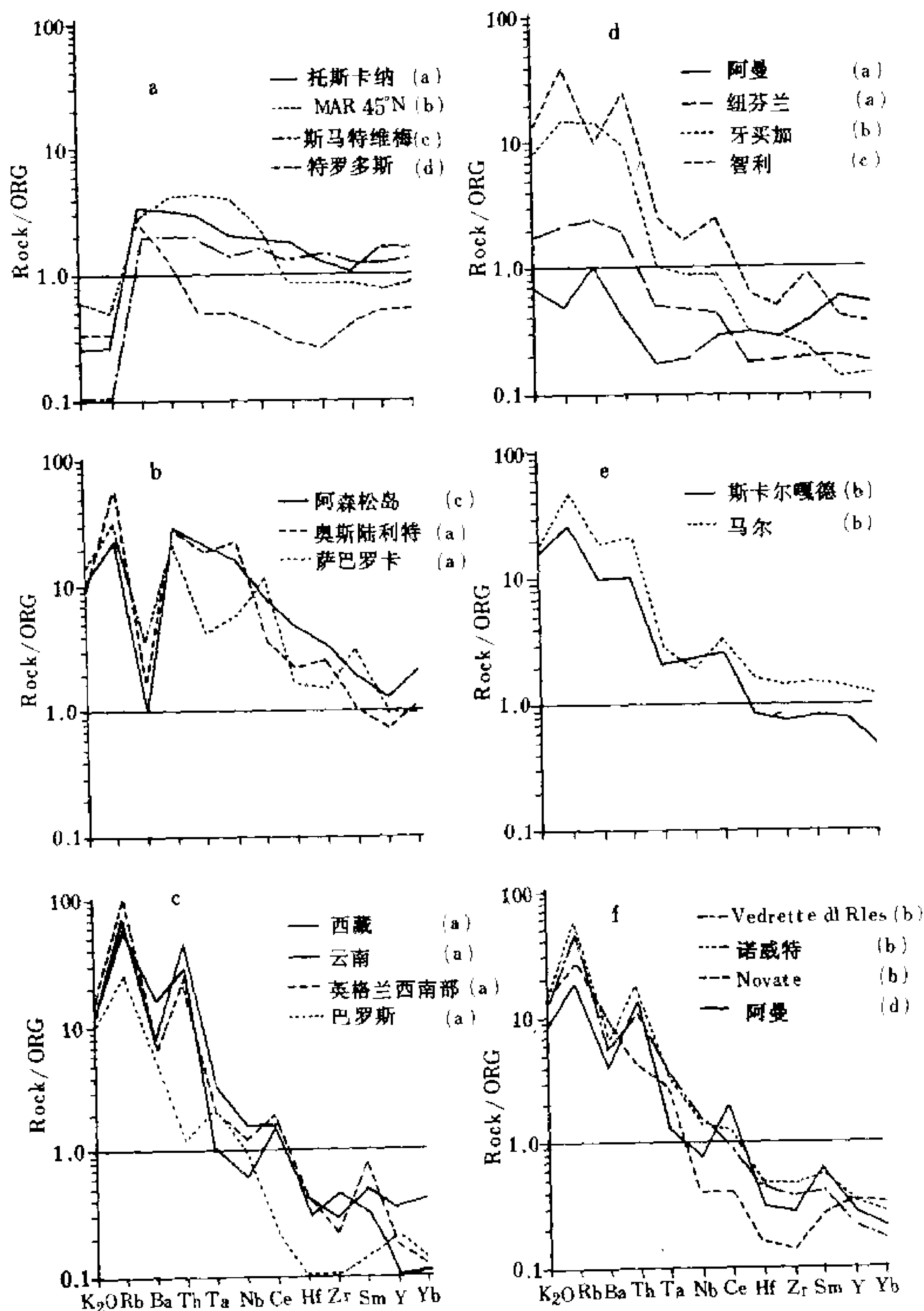


图 3.69 以洋脊花岗岩(ORG)为标准的不同构造环境花岗岩的微量元素分布形式

(Pearce et al.,1984)

a. 洋脊花岗岩;b. 火山弧花岗岩;c. 板内花岗岩;d. 板内花岗岩(消减的大陆岩石圈);
e. 同碰撞花岗岩;f. 碰撞后花岗岩

根据上述不同构造环境所产生的花岗岩微量元素组成可以看出，Rb、Y（或 Yb）、Nb（Ta）等元素是判别花岗岩构造环境最有效的元素，据此 Pearce 等（1984）提出了 Nb-Y，Ta-Yb，Rb-Y＋Nb，Rb-Yb＋Ta 等判别图解（图 3.70），在这些图解中，根据花岗岩成岩模型（部分熔融，分离结晶）计算出不同构造环境条件下花岗岩成岩轨迹参数，结合已知构造环境，在上述各判别图解中划分出不同构造环境的分界线，图中给出了不同构造环境花岗岩的分布区及其坐标参数。

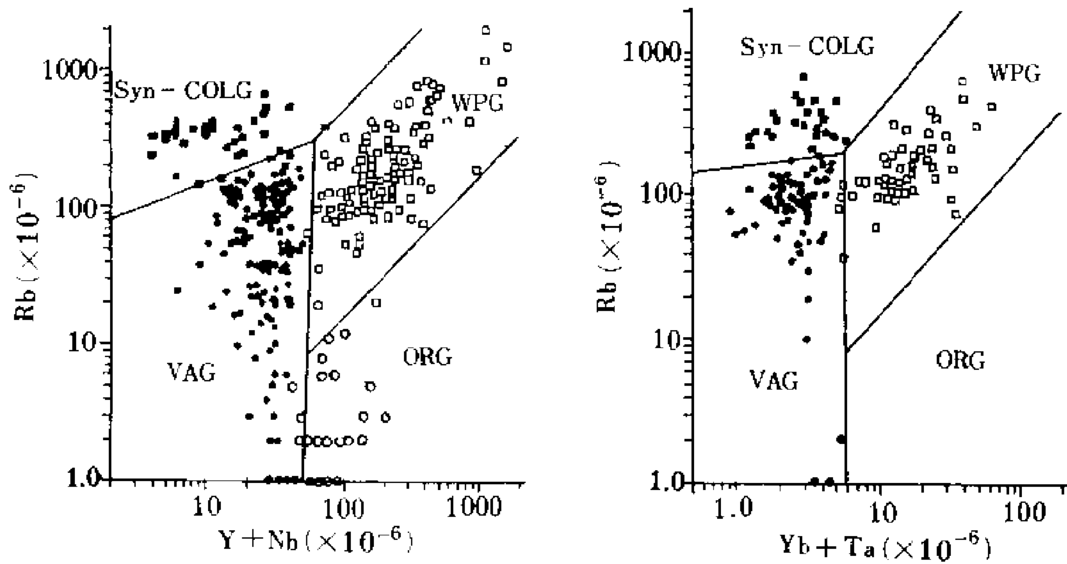


图 3.70 不同构造环境花岗岩的 Rb-Y＋Nb，Rb-Yb＋Ta 判别图

VAG. 火山弧花岗岩；ORG. 洋脊花岗岩；WPG. 板内花岗岩；Syn-COLG. 同碰撞花岗岩

Pearce 等（1984）的花岗岩构造环境图解不仅给出了不同构造环境花岗岩的分布区域，而且不同区域之界线是花岗岩成岩过程的反映（图 3.71）。以洋脊花岗岩（ORG）和板内花岗岩（WPG）为例，根据已有资料，地幔不均一性对 Y 含量影响不大，对 Nb、Rb 影响相同。图中 B_M 点代表原始地幔成分，a-b 线代表幔源成分，当由原始地幔成分经15％部分熔融、残余相矿物成分为橄榄石（67.5）＋斜方辉石（22.5）＋单斜辉石（10），产生的洋中脊玄武岩（MORB）原始岩浆成分沿 c－d 线分布（对角线方向），如北纬 45°大西洋中脊玄武岩则以 M_E 为起点，部分熔融形成岩浆位于 P_T 和 P_E，这种岩浆分离结晶作用形成基性岩浆成分（B_T 和 B_E），中性岩浆（I_T 和 I_E）及产生酸性岩浆（A_T 和 A_E）。与此相类似，对于意大利托斯卡内 N 型 MORB，其源区为 M_T 点，按上述同样成岩方式，其成岩轨迹沿 $M_T－P_T－B_T－I_T－A_T$ 方向分布，不难看出，判别图解中洋中脊型与火山弧花岗岩之间的分界应是 $B_T－I_T$ 与 $B_E－I_E$ 之间与 $P_E－P_T$ 之间线形状一致的线（即与铷含量轴相平行的线）。板内花岗岩与洋脊花岗区的界线也可按类似的原则确定。同位素证据表明，产于板内环境的花岗岩（如尼日利亚阿森松岛钠闪石花岗岩），其源区为富集地幔受到不同程度的地壳混染，向 Rb 含量增高方向偏离 c－d 线之上。

赵振华等（1993c）对分布于新疆阿尔泰地区额尔齐斯-乌伦古断裂带富碱侵入岩进行了构造环境分析。在以洋脊花岗岩标准化的图解中，富碱侵入岩明显富集 K、Rb、Th、Ta、

Nb、Ce 等，而 Zr、Y、Yb 相对亏损，其分布形式与板内花岗岩相似(图 3.71)。

在 Rb-Y+Nb，Y+Nb 判别图中，本区富碱侵入岩位于板块内部区，与之空间上密切组合形成时间相近的闪长岩和碱性辉长岩、花岗闪长岩位于火山弧区，碱性正长岩位于板块内部与火山弧区分界线上。因此，很明显本区富碱侵入岩从闪长岩→花岗闪长岩→碱性岩→碱性花岗岩，与地幔演化线 c—d 线平行，表明本区富碱侵入体形成于减薄的陆壳。根据地球物理资料，本区额尔齐斯断裂以北的阿尔泰山地壳厚度大于 55km，其南部北准噶尔地壳厚度仅为 43—44km，它们之间的地壳厚度一般为 45—50km，表明本区的富碱侵入岩带处于地幔上拱地带。同时，古地磁资料也反映，从二叠纪起额尔齐斯以南地区开始向南移动。总之，诸多资料一致说明本区富碱侵入岩带是在地壳减薄的张性环境形成，微量元素组合的构造分析与这些结果一致。

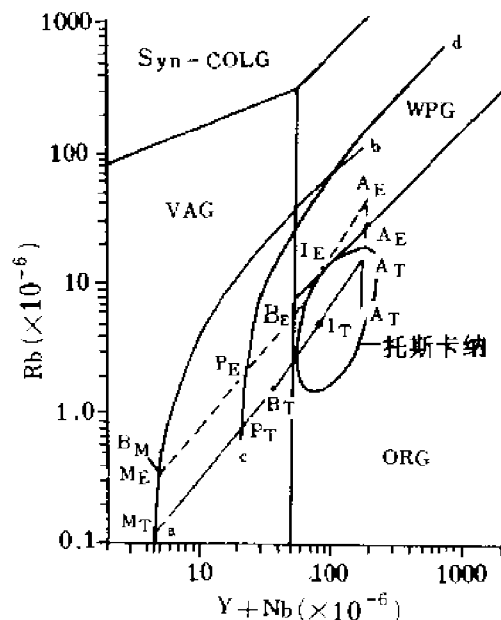


图 3.71 不同构造环境花岗岩的成岩模拟及判别理论基础的 Rb-Y+Nb 图解

五、沉积岩

沉积岩的成分对恢复中生代以前的板块位置发挥了重要作用，这是因为许多源区已经被破坏，而唯一的记录保留在它所形成的沉积岩中。因此，沉积岩的组成和板块位置之间的关系，对重建古构造位置可提供有力手段。许多研究表明，砂岩的结构和主要元素的地球化学，均可作为判断构造环境和源区的参数，但微量元素，特别是不活动的微量元素，更为有效。

研究表明，La、Ce、Nd、Y、Th、Zr、Hf、Nb、Ti 和 Sc 对于确定源区和构造位置是较为合适的，这是因为它们在沉积过程中具有较低的活动性，并且在海水中停留时间也较短。在风化和搬运过程中，这些元素定量地进入碎屑沉积岩中，因而也可反映母体物质的特点。然而，由于缺乏现代大陆边缘和洋盆的沉积资料，给这种研究带来一定困难。Bhatia 等(1986)根据对澳大利亚东部研究程度较高的古生代杂砂岩带上述微量元素地球化学研究，提出了判断在大陆边缘和洋盆中沉积系列的构造位置和源区特征的标志。杂砂岩构造位置是根据所处区域构造格架和与现代深海砂矿的矿物模式进行比较而确定的。同时也将现代造山带的火山岩与杂砂岩的稀土元素组成进行了对比。主要来自钙碱安山岩的杂砂岩稀土元素分布模式与海洋岛弧安山岩非常相似(富轻稀土元素，Eu 无异常，δ Eu～1.0)，此外，它们的 La、Ce、Th、U、Th/U、Nb、Zr/Y、Ni/Co、Sc/Ni、La/Y 等含量和比值也非常相似。主要来自英安质火山岩的砂岩，Nb、U、La/Y、Ni/Co、Sc/Ni 含量和比值与大陆岛弧安山岩相似。其稀土元素分布模式具有弱 Eu 异常(δ Eu～0.79)，轻稀土元素中度富集的特点，与大陆岛弧或薄的大陆边缘发育的安山岩很相似。来自花岗片麻岩的杂砂岩，

其 La、Ce、Zr、La/Y、Ni/Co、Sc/Ni 含量和比值与安迪斯型安山岩很相似，因此其构造环境属活动的大陆边缘。主要来自沉积岩和变质沉积岩的杂砂岩，它们的稀土元素分布模式与现代大西洋浊积岩和其他来自克拉通的岩石相似（明显 Eu 异常，高 La/Yb 值），因此其构造位置属于被动边缘或追踪边缘型。

基于上述研究，Bhatia 等（1986）给出了不同构造位置的杂砂岩的微量元素丰度和比值（图 3.72），由图可见，从海洋岛弧→大陆岛弧→活动大陆岛弧边缘→被动边缘，LREE（La、Ce、Nd）、Hf、Ba/Sr、Rb/Sr、La/Y 和 Ni/Co 系统增加，而镁铁质元素如 Sc、V、Cu、Co、Zn 和 Ba/Rb、K/Th、K/U 值减少，这与源区的变化（从安山岩→英安岩→花岗片麻岩→沉积岩）是同步的。从海洋岛弧→大陆岛弧→活动大陆边缘的杂砂岩 Ba、Rb、Pb、Th、U、Nb 系统增加，Ba/Sr、Rb/Sr 等值的变化也与造山带的安山岩（从海洋岛弧→大陆岛弧→安迪斯型构造位置）的变化类似。

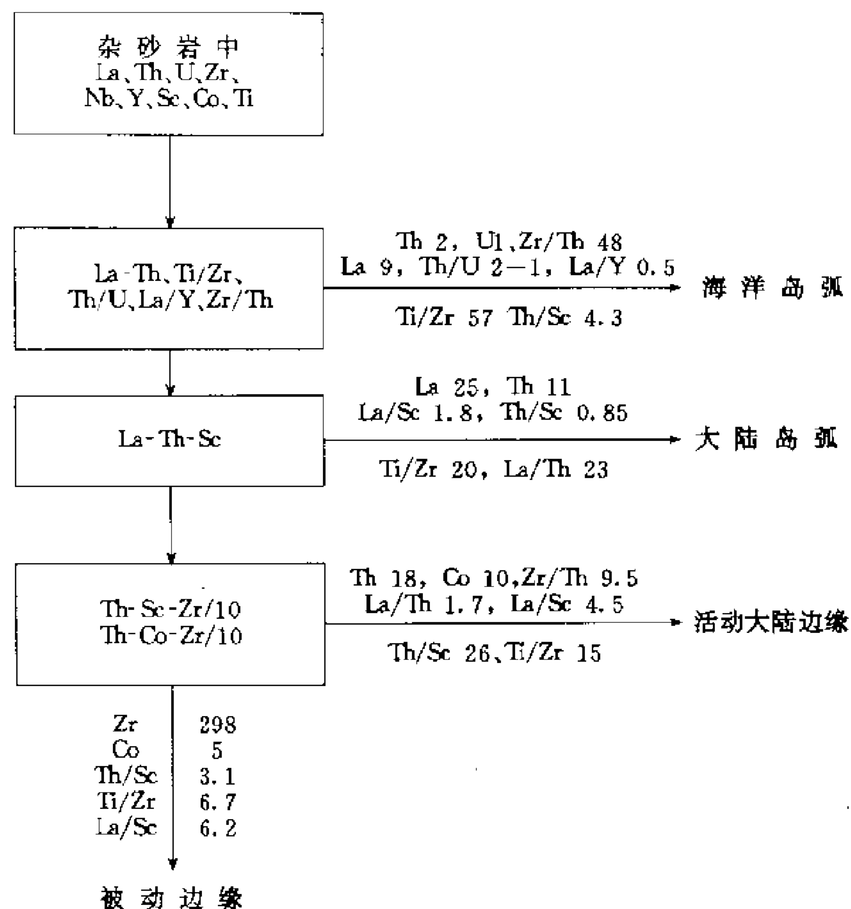


图 3.72　杂砂岩构造位置判别框图

（Bhatia et al.，1986）

据此，Bhatia 等（1986）建立了 La-Th，La-Th-Sc，Th-Zr，V-Sc，Ti/Zr-La/Sc，La/Y-Sc/Cr，Th-Sc-Zr 和 Th-Co-Zr 等图解。图 3.72 给出了建立构造位置的判别流程图。海洋岛弧型杂砂岩的特点是 La、Th、U、Zr、Nb 含量低，Th/U，La/Y 值低，La/Sc 值高。大陆岛弧型杂砂岩 La、Th、U、Zr、Nb 含量高。可用 La-Th，La-Th-Sc，La/Sc-Ti/Zr 等图解区分

它们。活动大陆边缘型杂砂岩富集大离子亲石元素(K、Rb、Pb、Th、Zr、REE),可用 Th-Sc-Zr/10,Th-Co-Zr/10 图解并结合 Th/Zr,Th/Sc 等参数,将它们与大陆岛弧和海洋岛弧型杂砂岩区分开。被动边缘型杂砂岩特点是 Zr,Zr/Nb,Zr/Th 值高,Ba、Rb、Sr、V、Sc、Sc/Cr、Ti/Zr 值低,可用 Th-Sc-Zr/10 和 Th-Co-Zr/10 及 La/Y-Sc/Cr,Ti/Zr-La/Sc 等图解将其与其他三种构造位置区分开(图 3.72)。

除其他微量元素外,稀土元素在确定沉积岩所处构造环境方面也发挥着重要作用,目前已有的研究成果主要限于对板块边缘类型的鉴别。对于大陆板块边缘,一般可划分为活动和被动两种类型。活动边缘亦称安第斯型大陆边缘,它是板块俯冲边界,有海沟-贝尼奥夫带及钙碱性火山活动,火山-深成岩带是其重要标志之一,火山活动以钙碱系列为主,深成岩从海沟向陆侧明显分带。被动边缘亦称大西洋型大陆边缘、拖曳大陆边缘和离散大陆边缘。在构造上长期处于相对稳定的大陆边缘,被动地随着板块移动而移动。其特点是缺少海沟和俯冲带,无强烈地震、火山和造山运动。

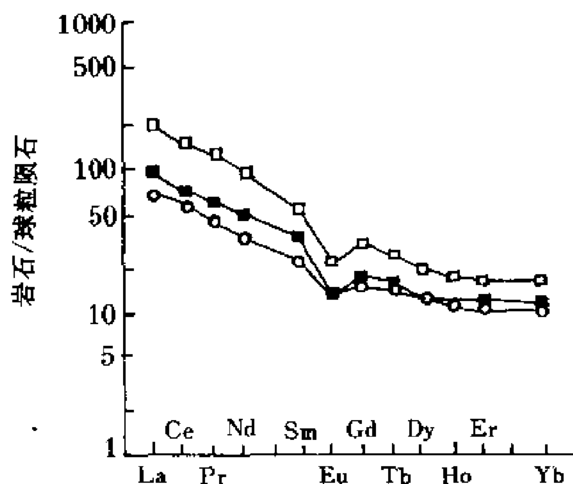


图 3.73 被动边缘的现代和显生宙沉积岩的稀土元素组成模式

对于被动大陆边缘,沉积物的源区是由再循环的沉积碎屑、古老侵入岩及变质岩组成,火山物质的比例很小,因此,在被动大陆边缘沉积的沉积物具有与太古宙以后的平均页岩相似的稀土元素组成,即富集轻稀土元素,重稀土元素分布模式平坦并普遍存在 Eu 负异常。图 3.73 为在被动边缘构造环境形成的现代和显生宙沉积岩的稀土元素组成。

对于活动边缘,如岛弧或大陆弧,在这种构造环境形成的沉积岩,其源区主要是分异程度很低的火山岩,因此,它们的稀土元素组成与安山岩相似,即稀土元素丰度低,La/Sm、La/Yb 值低,无铕异常,这种特点恰恰与被动边缘环境相反。然而,在活动大陆的沉积物常常具有典型安山岩与太古宙后平均页岩之间过渡型的稀土元素组成,甚至在某些情况下与太古宙后平均沉积岩无明显区别(图 3.74)。多数活动大陆边缘形成的沉积物的稀土元素组成特点是:稀土元素丰度中等;轻稀土元素富集程度可变;Eu 负异常,变化范围为 0.60—1.00。对于活动边缘来说,沉积物源区主要有两个,一是古上陆壳(火成岩、变质岩或再循环沉积岩);二是年青的岛弧或大陆弧本身,火成岩的分异程度低,这是主要的源区,基本上相当于年青的上地壳;第三个源区可能被卷入到火山喷发的沉积物中,或者更可能是成熟的弧,或者是已切割到暴露出侵入体根部的地带。这种源区的特点是:稀土元素组成模式是变化的,但一般显示地壳内的分异作用——Eu 负异常。

通过分析扩张脊近源区、洋盆区到大陆边缘沉积区的燧石和页岩,可以了解这些典型构造环境中沉积物 REE 组成的变化规律。加利福尼亚海岸圣弗兰西斯科湾的燧石和页岩(侏罗纪-白垩纪)的稀土元素组成明显与它们沉积的构造环境有关;燧石和页岩的铈异常(此处指以页岩为标准的标准化值)沿地层层序由下向上减弱;Ce 异常与洋中脊的位置有

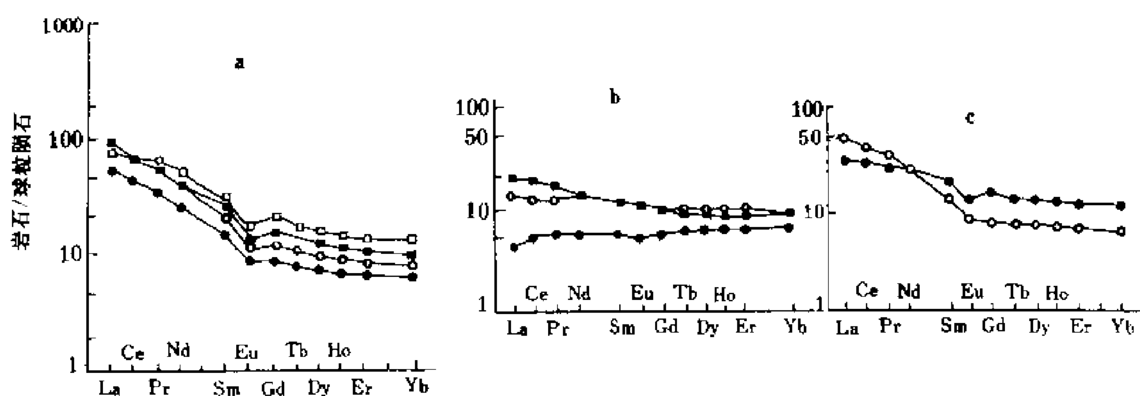


图 3.74 大陆弧和岛弧沉积的现代和显生宙浊积岩的稀土元素组成模式

a. 大陆弧；b、c. 弧前

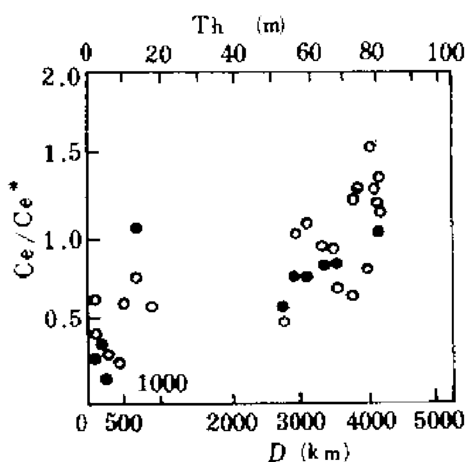


图 3.75 马林(Marin)剖面沉积岩 Ce 异常与沉积环境关系

(Murry et al.,1990)

关，由整个剖面的平均沉积速率 82m/Ma 和太平洋盆地洋脊扩张速率(～43km/Ma 计算)，沉积在扩张脊附近(400km 之内)的燧石和页岩显示最大的铈负异常(燧石～0.30，页岩～0.8)，距洋中脊 400—500km，铈异常发生变化，异常程度降低，在 500—2 800km，Ce 为中等负异常(燧石为 0.55，页岩为 0.56)；在距扩张脊 300km 左右，缺乏明显铈负异常，并出现铈正异常(0.79—1.54)(图 3.75)。Murray 等(1990)认为这三种显然不同的铈异常是三种不同的沉积环境的结果，因为海水中 REE 在整个海盆中的变化，主要受陆源和扩张脊的影响，海水中 REE 通过细粒沉积物吸附作用固定下来。距洋脊顶 400km 之内的扩张脊近源区：Ce 明显负异常，～0.29；大洋盆地：中等铈负异常，～0.55，稀土元素总含量中等；大陆边缘区(陆块约 1 000km 之内)：铈负异常消失或为正异常 0.90—1.30，稀土元素总含量低。这些资料为构造和地层重建提供了重要手段。

六、微量元素用于构造环境判别的限制

和任何方法一样，微量元素组合特征作为一种指标，或作为一种辅助手段判断岩石形成时构造环境是有一定限制和适应范围的。

(1)岩石类型　目前已发表了用于基性岩、酸性岩、沉积岩形成构造环境的各种微量元素图解，在对某一未知岩石的形成构造环境进行判别时，一定要用相同的或近似之岩石类型的判别图，即不能将用于玄武岩构造环境的判别图用于酸性岩或沉积岩，反之亦然。

(2)岩石的时代　几乎所有对岩浆形成构造环境的判别都是建立在地幔不均一性的基础上。目前的研究表明，地幔不均一性可达到中元古代。太古宙地幔不均一性程度尚不清楚，至少不可能达到与现代同等的规模。太古宙地幔的分异比现代差，岩浆很少有从极其富集或极其亏损的源区产生。因此，目前所建立的图解多数仅适宜于讨论显生宙岩石。

(3)岩浆演化和蚀变作用　在适宜条件下，岩浆可能发生一定的分异作用，在演化晚期往往造成大离子亲石元素或不相容元素的富集，挥发分也明显富集，因此常常发生交代蚀变作用。另外，在岩浆上升过程中也可能受到地壳物质的混染。这些作用会改变正常岩石的成分，使根据微量元素组合进行构造环境判断的效果不佳。例如，混染作用增强，会造成将板块内部的花岗岩判断为火山弧或同碰撞型花岗岩，有时也会将火山弧花岗岩判断为同碰撞型花岗岩。

(4)晶体堆积　所有图解都要求岩石样品不能有明显的堆积层。斜长石和铁镁质矿物的明显堆积会影响判别效果。例如，斜长石的堆积造成Y、Nb、Rb在板块内花岗岩和洋脊花岗岩中的含量降低，而造成将它们判断为火山弧花岗岩。镁铁矿物的堆积会造成将火山弧花岗岩和同碰撞花岗岩判断为板内花岗岩或洋脊花岗岩。

(5)基于上述原因，在采集样品时应选择新鲜的、非堆积的岩石。对于侵入岩还应是无斑晶的、非细晶质的含明显游离石英的岩石。

(6)复杂的构造体系　所建立的判别图解一般可直接反映源区而不是构造体系。对于同碰撞型、火山弧型、正常洋脊型和板内花岗岩，它们的源区和构造体系之间有明显的关系，但对于碰撞后的花岗岩可能被投影在同碰撞、火山弧或板内花岗岩区，洋脊花岗岩可能被投影在火山弧花岗岩区。因此，应注意这些图解并非对各种构造类型的判别均有效。许多蛇绿岩杂岩不仅含有在洋脊形成的花岗岩，也含有与俯冲和碰撞有关的花岗岩；许多火山弧不仅含有海洋岩石圈消减所形成的花岗岩，也含有弧后、弧间碰撞和裂谷事件所形成的花岗岩。因此，在应用上述图解时必须考虑自然界复杂的地质情况。

(7)在判别结果出现多解的情况下，应结合地质证据进行解释，例如投影在钙碱性VAB范围的玄武岩应该与相当大体积的中性岩伴生，如果伴生的岩石仅包括很小部分的流纹岩，则此玄武岩应属变薄的大陆岩石圈的板内环境。

还应该指出的是：用于揭示岩石形成构造环境图解是一种统计规律，不能只根据单个样品值投影判别整个岩系。

第四章　地球形成演化过程中的微量元素

70年代以来，研究地球一系列过程的新方法已经形成，这种方法把地球看作一个完整的动力学体系，不是各部分彼此孤立的一种集合体。固体地球科学把了解地球系统的过去、现今及未来的行为，包括从地表环境、地壳及其流体包层(水圈、气圈)之间的相互作用，向下扩展到地幔和外核，并一直到内核。在地球的动力学系统中，岩石圈动力学和全球变化是其研究主题，微量元素，特别是微量元素与同位素相结合组成的体系，在上述研究中起着重要作用。

第一节　太阳系星云与陨石

对于太阳系各行星的化学成分，由于观察资料不足，只能根据假定的模式进行推算。Morgan 和 Anders(1980)以元素太阳系丰度为基础，根据均一的太阳星云凝聚过程，分析形成行星各区域化学成分、物理化学环境，并参照已有的陨石、行星的元素与同位素观测数据，提出了计算类地行星模式。该模式认为，根据元素在星云凝聚各阶段的性质(难熔、亲铁、挥发等)，可选择一个具有代表性的元素，作为计算的指标性元素，如铀代表早期凝聚阶段难熔元素的特征，铁代表金属硅酸盐分馏阶段凝聚形成行星核的元素，钾和铊代表挥发性元素，以 FeO/(FeO+MgO)分子比代表金属铁被氧化形成含铁硅酸盐环境(表4.1)，计算类地行星——水星、金星、地球和火星的模式化学成分。

表 4.1　指标性元素及其比值

(Morgan 和 Anders，1980)

组分	凝聚温度(K)	指标性元素	水星	金星	地球	火星
早期凝聚	>1 400	U($\times10^{-9}$)	11*	15*	14.3	28
金属凝聚	1 400—1 300	行星核(%)	68	32	32.4	19
非重熔组分	1 300—600	K/U**	2 000	10 000	9 440	2 214
挥发分富集	<600	Tl/U**	0.004	0.27	0.27	0.005
FeO	~900—500	FeO/FeO+MgO***	0.03	0.07*	0.12	

*实验数据较少；**重量比；***分子比。

早期太阳星云的化学分离作用以及各类天体物质的吸积温度是天体化学家感兴趣的问题之一。考察元素的凝聚温度以及各类陨石中挥发与不挥发元素丰度形式是解决这类问题的重要依据。

按在行星演化过程中的行为而言，稀土元素是目前了解最多的元素。根据地球、月球及各类陨石中稀土元素丰度模式对比，它们虽然在稀土元素含量上有较大的差别，但稀土元素丰度模式近于一致(图 4.1)，图 4.1 还表明，在太阳星云分馏过程中，稀土元素丰度

模式并未发生明显变化，这些特点表明太阳系各成员来自同一团星云物质。太阳、月球、地球、火星和各类陨石中大部分元素同位素组成一致的资料支持这种认识。此外，稀土元素是难熔元素，在太阳星云凝聚过程中为最早凝聚的元素之一，也是研究太阳星云早期过程的最灵敏的元素。任何晚期的行星分异都不会消除在星云凝聚期间产生的稀土元素分布异常。稀土元素还能提供太阳系形成早期历史中产生的气/固分异机制的证据。陨石中富Ca-Al气体的稀土元素组成的研究，可以了解早期太阳星云分异过程的特征。例如，近年来对碳质球粒陨石中包体成分的研究发现了许多异常现象，包体的稀土元素等难熔元素比全岩富集了11倍左右，Sm、Nd等同位素组成有明显异常。CI型球粒陨石包体的^{144}Sm与^{145}Sm比异常，达$1.5\pm5\times10^{-3}$，默奇森碳质球粒陨石包体强烈富重稀土元素，亏损Eu和Yb，难熔的镝、钬、镥富集近100倍；阿连德陨石包体中也发现$^{154,152,149,147}Sm$异常。这些异常的发现表明，在太阳星云凝聚过程中，临近超新星爆发形成的物质加入到太阳星云中，造成微量元素和同位素组成异常。非均一性太阳星云疑聚模型就是根据上述资料提出的。

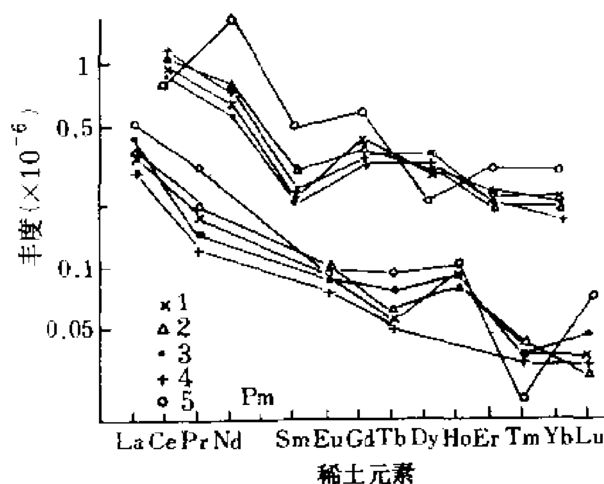


图 4.1 太阳系某些天体的稀土元素丰度模式

1. 宇宙丰度；2. CI球粒陨石丰度；3. 普通球粒陨石丰度；4. 普通球粒陨石丰度；5. 地球丰度

确定在太阳星云或后来热事件中气-固原始分离过程中是否发生分异，需要定量地研究凝聚过程。凝聚过程可考虑为在一定温度和压力下气固分离过程。对于纯元素来说，其凝聚温度可以定量地由下式表示(Larimer，1967)：假设气体为理想气体，在一气体混合物中，气体E的分压$P(\mathrm{E})$等于它的原子比例$N(\mathrm{E})$乘以总压：

$$P(\mathrm{E})=N(\mathrm{E})P_{\mathrm{T}} \tag{4.1}$$

元素E的原子比例可简单表示为其原子数$N(\mathrm{E})$除以体系中所有原子和气体分子的总和：

$$N(\mathrm{E})=n\mathrm{E}/\sum_{i=h}^{i=k}n_i \tag{4.2}$$

如果气体是宇宙成分，一指定元素的原子数就等于该元素的宇宙丰度，例如$n(\mathrm{H})_2=$

$1/2A(H), n(He)=A(He); n(Li)=A(Li)$。

太阳系中氢是最丰富的元素，其次是 He，它们共占原子总数的 99%以上。因此，上述原子比例还可以近似表示为：

$$N(E) \cong 2A(E)/A(H) \tag{4.3}$$

由 4.1 和 4.3 式可以得出：

$$P(E) = 2A(E)/A(H) \cdot P_T \tag{4.4}$$

知道元素 E 的宇宙丰度，就可以由 4.4 式计算元素 E 的分压。当一元素的蒸气分压等于由 4.4 式计算出的分压时，该元素就开始从气体中凝聚出来。表 4.2 给出了在不同压力下各种元素的凝聚温度。

表 4.2 纯元素的凝聚温度

(Larimer, 1967)

元素	温度(K)	元素	温度(K)
Fe	1 790	Fe	1 620
V	1 760	V	1 500
Ni	1 690	Ni	1 440
Cu	1 260	Sc	1 090
Sc	1 250	Cu	1 045
Mn	1 195	Ge	980
Ge	1 150	Au	970
Au	1 100	Mn	920
Ga	1 015	Ga	880
Sn	940	Sn	806
Ag	880	Ag	780
In	765	In	670
Pb	655	Pb	570
Bi	620	Bi	530
Sb_2	590	Sb_2	515
Tl	540	Tl	475
Te_2	517	Te_2	460
Zn	503	Zn	430
S_2	489	S_2	400
Se_2	416	Se_2	375
Cd	356	Cd	318
Hg	196	Hg	181
I_2	185	I_2	169

条件：$P_T=1$atm；$P_T=6.6\times10^{-3}$atm。

根据元素的凝聚特点，可划分为两个凝聚系列：

快速凝聚系列：形成纯元素和化合物；

缓慢凝聚系列：形成固溶体。

这两个凝聚系列与普通球粒陨石中所看到的元素亏损模式很相似(这种亏损是相对于 I 型碳质球粒陨石或太阳系，或宇宙丰度而言)。

强亏损的元素：Pb、Bi、In、Tl，这些元素在最后凝聚，凝聚温度<500K；

弱强亏损的元素：Zn、Cd、Hg，凝聚温度为 680K；

中等亏损的元素：Sn、Ga、Ge、Au、Cu，凝聚温度 700—1 000K；

锰和轻碱金属：Na、K、Rb，在普通球粒陨石中并不亏损，它们的凝聚温度高，为 1 100—1 300K。

在球粒陨石中有近三分之一的元素发生了亏损，因此，一个宇宙物体(如行星、陨石)

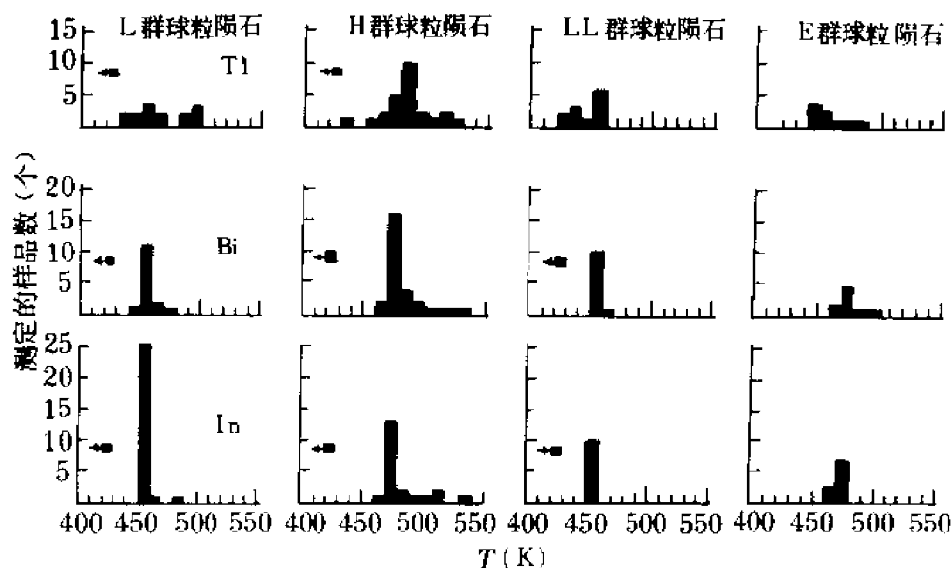


图 4.2 L、H、LL、E 群球粒陨石中由 Tl、Bi、In 测定形成温度的分布

(欧阳自远，1988)

中挥发与不挥发元素的比例必然反映了它们的凝聚温度以及在太阳系中的位置。内行星和陨石明显亏损挥发性元素，而外行星则保留了大部分挥发性元素。由此 Anders(1964)曾提出根据两种类型的物质进行讨论：一种是未亏损部分 A，是在低温下形成，它含有所有亏损的元素；二是亏损部分 B，不含任何亏损的元素，是在高温下形成。对陨石中 31 种挥发性元素丰度进行比较表明，在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型碳质球粒陨石和Ⅰ型顽辉石球粒陨石中，其丰度降低为一个常数。比值分别为 1/0.6/0.3/0.7。

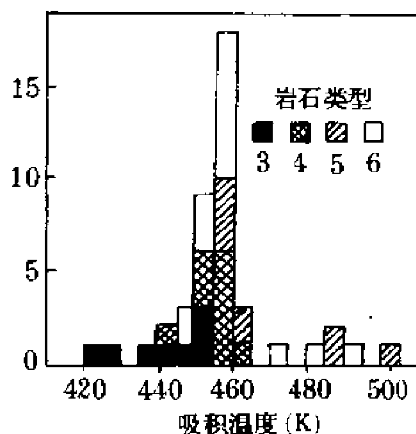


图 4.3 在 10^{-5}bar 条件下，根据铊、铋、铟含量计算的不同岩石类型的普通球粒陨石的吸积温度

(欧阳自远，1988)

图中数字代表普通球粒陨石类型

在普通球粒陨石中有九种元素 Au、Cu、F、Ga、Ge、S、Sb、Se、Sn，丰度亏损常数为 0.25，0.50，而另 18 种元素 Ag、Bi、Br、C、Cd、Cl、Cs、H、Hg、I、In、Kr、N、Pb、Te、Tl、Xe、Zn

亏损更为明显，亏损常数为 0.002。显然，球粒陨石是两种类型物质的混合物：低温部分（即基质）含有大多数挥发性元素，而高温部分（球粒、金属颗粒）则失去了大部分挥发性元素。因此，这种分异发生在太阳星云从高温冷却时，不可能发生在陨石母体中。

根据上述，由各类陨石中元素丰度特点，可以推断它们的凝聚温度。选择一个具有代表性的元素作为计算该类指标性元素，每种元素不同的含量代表不同的凝聚温度。利用 Pb、Bi、Tl、In 四种挥发性元素在固溶体中的含量来计算温度，对不同类型陨石用 Tl、Bi、In 微量元素温度计计算形成温度（图 4.2、图 4.3），如普通球粒陨石形成温度区间为 420—500K；根据 100 多块陨石中 Tl、Bi、In 含量测定，粗略地计算出 E 群顽辉石的形成温度为 470—480K，H 群普通球粒陨石形成温度为 470—480K，L 和 LL 群普通球粒陨石形成温度为 450—460K，碳质球粒陨石≤400K。由上述特点也可以推断各类陨石在小行星带的相对位置，如顽辉石球粒陨石来自小行星带内部边缘，普通球粒陨石来自中心或内部带，碳质球粒陨石则来自外部边缘或彗星。

第二节　月球形成与演化

对大量月岩样品的同位素和微量元素地球化学研究，使人们对月球的形成和演化轮廓有了较明确的认识。月壳主要由三部分岩石组成：月球高地岩石（不同成分的玄武岩、斜长岩类、克里普岩、斜长辉长岩、斜长苏长岩等）、月海玄武岩、月壤。这三部分岩石的微量元素组成有较明显的差异。

月海玄武岩稀土元素组成资料列于表 4.3 中。图 4.4 是其稀土元素分布模式，可见一

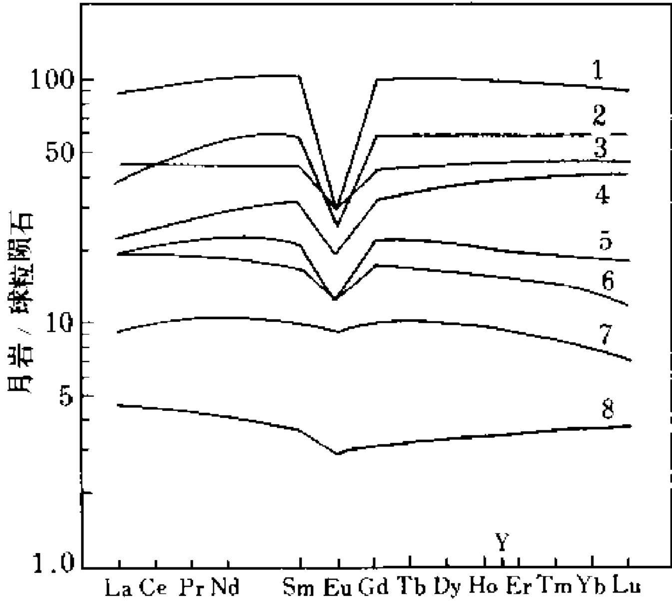


图 4.4　月海玄武岩稀土元素分布模式
(Taylor, 1975)
1. 高钾玄武岩；2. 低钾玄武岩；3. 富铝月海玄武岩；4. 高钛玄武岩；
5. 微橄玄武岩；6. 石英玄武岩；7. 橄榄玄武岩；8. 绿色玻璃

明显的特点是各种类型月海玄武岩均具有不同程度的铕负异常。月球高地岩石的稀土元素组成与月海玄武岩明显不同，除低钾和中等钾含量的弗拉摩罗玄武岩外，均具有较明显的铕正异常（图 4.5），除富斜长石样品外，所有模式均具有相近的 La/Yb 值（3.1），不同类型岩石的模式曲线基本平行。此外，月海玄武岩和高地岩石的许多微量元素组合呈有规律变化，特别是挥发元素/不挥发元素值，如 K/La、K/Zr、Rb/Ba 具有明显的线性关系，不同类型岩石的上述元素比值相近。表 4.4 列出了月球岩石的主要微量元素比值，这些近恒定的比值关系为探讨月球形成机理提供了依据。

表 4.3　月海玄武岩稀土元素丰度（10^{-6}）

（Taylor，1975）

项　目	绿色玻璃	橄榄玄武岩	橄榄玄武岩	石英玄武岩	石英玄武岩	高钾玄武岩	低钾玄武岩	高钛玄武岩	富铝月海玄武岩
La^{3+}	1.4	6.1	3.5	5.4	6.3	27	11.4	6.0	14
Ce^{3+}	3.8	16.8	8.06	15.1	18.8	76	36	19.2	36
Pr^{3+}	0.53	3.0	1.2	2.2	2.6	13	7	3.2	5.3
Nd^{3+}	2.2	12	6.3	10.6	14.7	63	33	17.4	26
Sm^{3+}	0.76	4.5	2.1	3.52	4.9	21	12	6.85	9.4
Eu	0.21	0.94	0.69	0.98	1.04	2.2	1.9	1.45	2.6
Gd^{3+}	0.91	6.9	2.90	4.95	6.87	27	17	10.3	13
Tb^{3+}	0.15	1.11	0.51	0.83	1.2	4.6	2.5	1.87	2.9
Dy^{3+}	1.1	7.13	3.27	5.6	7.74	32	20	11.8	15
Ho^{3+}	0.27	1.4	0.78	1.24	1.34	6.8	3.3	3.16	3.9
Er^{3+}	0.8	3.6	1.7	3.4	4.55	19	12	8.40	9.9
Tm^{3+}	0.15	0.60	0.24	0.35	0.70	3.0	1.6	1.41	1.6
Yb^{3+}	0.93	3.74	1.60	2.77	4.3	19	10	8.55	9.0
Lu^{3+}	0.14	0.55	0.22	0.33	0.65	2.6	1.5	1.33	1.5
$\sum$REE	13.4	71	33	59	76	315	173	101	150
Y^{3+}	7.2	34	18	29	40	184	104	75	80
$\sum$REE+Y	20.6	105	56	88	116	500	277	176	188

表 4.4　月球元素比值

地球化学相关元素	比　值	挥发元素/不挥发元素	比　值
K/Ba	6.10	K/Zr	4.23
Rb/Cs	23	K/Nb	67
K/Tl	2×10^5	K/La	70
Th/U	3.8	Cs/U	0.23
Tl/Cs	4×10^{-2}	K/Hf	210
	1.2×10^{-2}	K/Th	500
Sr^{2+}/Eu^{2+}	100	K/U	2 500
Cr/V	28		
Zr/Hf	45（高地）		
	35（月海）	不挥发元素	
FeO/Sc	5 400	Ba/Zr	0.69
Ba/Rb	60	Zr/Ba	1.44
FeO/MnO	80	Zr/Nb	14

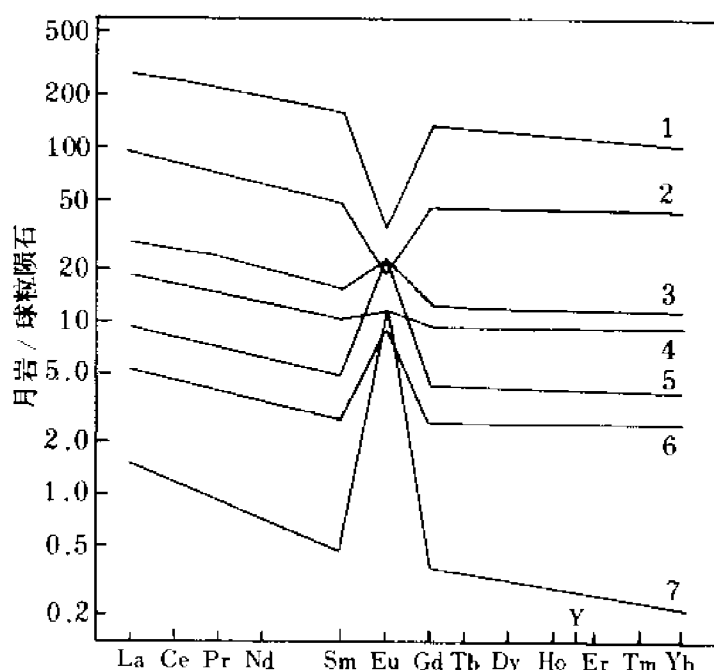


图 4.5 月球高地岩石稀土元素分布模式

1. 中等钾含量弗拉摩罗玄武岩；2. 低钾含量弗拉摩罗玄武岩；3. 高地岩石平均；
4. 橄长岩；5. 高地玄武岩；6. 辉长斜长岩；7. 斜长岩

月球总体成分的计算是在上述基础上结合其他资料进行的。月壳热流值测定约为0.7HFU，表明月球铀的总丰度为$60\pm15\times10^{-9}$，I型碳质球粒陨石为12×10^{-9}，由此得出月球总成分约比I型碳质球粒陨石富集5倍。月球高地岩石钍含量为1.5×10^{-6}，高地月壳厚60km，约占月球体积1/10，大约四倍I型碳质球粒陨石即可符合月壳成分。根据上述挥发与不挥发元素恒定比值，如果非挥发元素丰度为I型碳质球粒陨石的5倍，则月球钾的浓度为100×10^{-6}。用挥发元素/不挥发元素恒定比值特点计算月球中高温和低温组分的比例，其高温部分的成分以阿连德陨石代表，低温部分以I型碳质球粒陨石代表。月球总体成分的计算主要依据高地岩石，因其体积占月球的10%，而月海玄武岩只占0.5%，可以忽略。

整个月球的稀土元素丰度为I型碳质球粒陨石的5倍，月壳更富稀土元素，为球粒陨石的10—20倍。整个月球富难熔微量元素和亏损挥发性元素，这从月球玄武岩与I型碳质球粒陨石的对比获得了证据。阿波罗12采集的橄榄玄武岩(是月球内部未分异的原始熔体的最好代表)与I型碳质球粒陨石对比(图4.6)，明显亏损挥发性元素和亲铁元素(10^3—10^4级，左上方)，富集难熔元素10—20倍。

月岩钾和铷的密切相关性，提供了月球部分熔融和分离结晶过程的证据，挥发与不挥发元素的恒定比值关系则提供了月球凝聚过程的资料。Taylor(1975)根据月球的均一增生模式给出了4.5Ga前时月球各层的地球化学模式(图4.7)。由图可见，U、Th、Ba、Zr和REE大部分富集在300km以上层中，在40—60km带最富集。Eu和Sr主要富集在10—40km带中。月球总的稀土元素分布模式与陨石平行，高地月壳的稀土元素分布模式与月

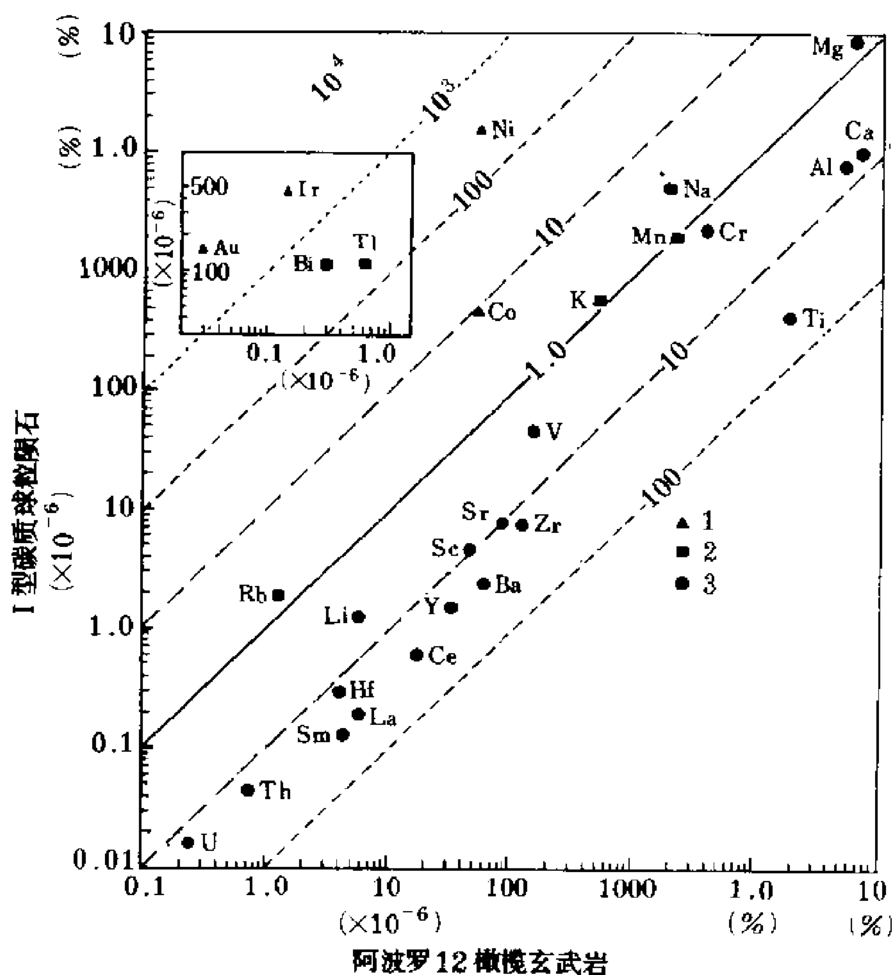


图 4.6　I 型碳质球粒陨石与月球橄榄玄武岩的对比

1. 亲铁元素；2. 挥发元素；3. 难熔元素

球内部明显呈"互补"关系。

大量资料支持高地月壳是月球早期熔融和分异形成的，根据月海玄武岩和高地月壳岩石稀土元素分布模式的差异（前者铕亏损，后者铕富集），认为月球的早期熔融形成高地月壳，锶、铕主要进入斜长石晶格，富集在高地岩石中。在高地月壳下与之成分成互补关系的富铁堆积体（铕亏损）则成为月海玄武岩的源区。

月球玄武岩的钐-钕同位素资料表明，其 ε_{Nd}值对于球粒陨石均一储源（CHUR）有较大离散，表明月球形成后不久就由于熔融而变得高度不均一了。这是由于月球质量较小（为地球的 1/10）而冷却快，因此，很快保留了典型化学分层结构。而这与地球明显不同，其形成后的最初 1.0—1.5Ga 是相当均一的。

Krotov 等（1988）根据月球高地不同地点的复矿碎屑岩中铕含量的质量平衡计算，对月球的物质组成及形成机理提出了不同的认识。在 Sm/Eu-Th 图解中，恰好处于无铕异常部位，铕没有明显的富集和亏损，或者说上月壳平均没有明显铕异常，表明月球表面从未有过厚的富斜长岩的壳（有关月球形成的岩浆海模型认为有一富斜长岩的壳），从未有

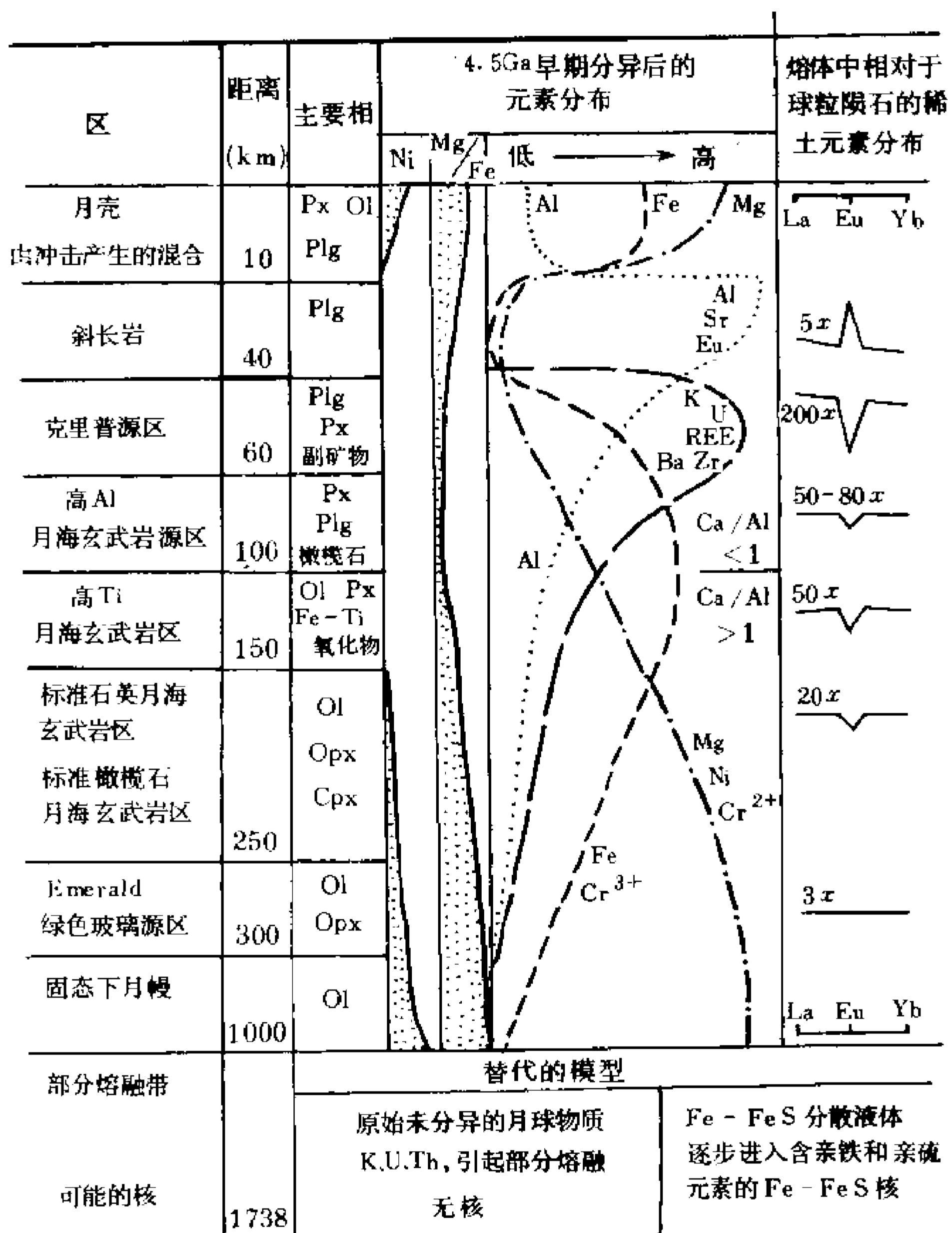


图 4.7 4.5Ga 前时月球内部的地球化学模型
(Taylor,1975)

过斜长石明显地从其残余液相中发生垂直分异,即使发生过,也被后来的岩浆活动、冲击混合有效地消除了,因此,铕资料不支持月壳成因的岩浆海模型。

第三节 玻璃陨石的成因

玻璃陨石是一种很特殊的陨石,它的成因是许多陨石学家和地球化学家感兴趣的问题之一。它有特定的分布区域,不像陨石那样呈随机分布,是一种介于地球和天体物质之

间的冲击综合过程的产物。对玻璃陨石的研究可提供天体物质冲击地球表面产生的各种效应，探讨其他天体表面冲击演化过程。一些研究者认为：玻璃陨石来源于月球的冲击作用，即陨石等天体物质对月球表面的冲击作用所产生的熔融物质，溅落到地球表面而形成。近年来，随着对地球表面许多冲击坑的深入研究，玻璃陨石的地球成因说被越来越多的人所接受，其中主要证据之一是由玻璃陨石的微量元素组成研究提供的。

除了根据玻璃陨石的同位素年龄和地理位置与冲击坑进行比较外，其母体物质的判断线索重要依据之一，是根据玻璃陨石的微量元素平均丰度。Jones(1985)曾将科特迪瓦石和距其250km的波苏姆特湖(冲击坑)的靶击岩石进行了微量元素比较，发现它们之间非常相似，认为科特迪瓦石的形成与波苏姆特陨石坑有关。Engelhardt等(1987)对捷克、斯洛伐克的莫尔达维石的成因进行了研究。莫尔达维石和远在350km外德国的瑞斯陨石冲击坑在同位素年龄上很相近。Gentner等(1963)报道的K-Ar年龄分别为$1.47\pm0.7\times10^7$a和$1.48\pm0.7\times10^7$a。Engelhardt等(1987)对瑞斯坑的沉积物与莫尔达维石的主元素、微量元素含量对比表明，后者的母体物质应是瑞斯坑中第三纪(中中新统)砂，它们的钕、锶同位素组成很相似，莫尔达维石的$^{143}Nd/^{144}Nd$值为0.511345 ± 24，$^{87}Sr/^{86}Sr$为0.7202－0.7227，瑞斯坑的中中新统砂分别为0.511317 ± 26和0.7215－0.7230。在微量元素含量与组合上它们之间很相似但不完全相同(表4.5)，它们之间的比较：在25%范围内，下列主要元素和微量元素含量相似：SiO_2、Al_2O_3、FeO、MnO、MgO、CaO；Th、U、W、REE(La－Ho)；而莫尔达维石TiO_2、P_2O_5、Zr、Hf、Sc、Cr、Co、Ni、Ta、REE(Tm－Lu)含量低25%；K_2O、Rb、Cs、Sr、Ba则高出25%。莫尔达维石的氧同位素组成$\delta^{18}O$值为11.5‰，低于与之SiO_2含量相近的冲击坑中砂的$\delta^{18}O$值15.9‰。根据上述特点，Engelhardt等(1987)提出莫尔达维石是瑞斯冲击坑的中中新统砂受冲击后熔融并经历化学分异作用的产物。这种认识不同于某些学者提出的直接熔融说，这是基于上述某些微量元素在莫尔达维石中富集和亏损而提出的。这种熔融分异说表明，莫尔达维石是从液相中冷却形成的，熔融温度最低限是石英的熔点(1 710℃)，用硅酸盐熔体中组分的选择性挥发，不能解释这种玻璃陨石中微量元素的富集和亏损。根据微量元素在砂和玻璃之间的分配系数(q)大小，Engelhardt等(1987)发现不是氧化物的挥发性，而是离子半径大小(R)控制了分配系数q，q值与R成线性关系，可用下述关系式表达：

$$q=2.21R-1.18(\pm0.27) \tag{4.5}$$

可见，砂受冲击发生部分熔融后，在熔滴中将富集离子半径大的阳离子，而离子半径小的阳离子发生亏损。Engelhardt等(1987)把这种机理概括为冲击→熔融气化→等离子体抛射→冷凝等过程，在这些过程中微量元素发生了一定程度的化学分异，如K、Rb、Sr、Ba等的富集，Co、Ni、Cr、Ta、重稀土元素、Zr、Hf等的亏损等。而氧同位素组成的降低是由于砂粒间大气降水混合所造成的。根据这种假设过程，莫尔达维石是从气化砂的等离子体物质凝聚的，仅代表了原始抛射物的一部分，还有一部分保留在熔融后膨胀的蒸汽中，它们最后凝聚成更小的“雾滴”，即微玻璃陨石，分布在更大范围内，这已被野外调查所证明。

表 4.5 莫尔达维石和中中新世砂中氧化物(%)和微量元素含量(10^{-6})

	莫尔达维石(a)	砂(b)	a:b		莫尔达维石(a)	砂(b)	a:b
SO_2	78.57	80.41	0.99	W	1	1.23	0.81
TiO_2	0.34	0.76	0.45	Ta	0.53	0.86	0.55
Al_2O_3	9.55	10.08	0.95	Th	11.4	9.10	1.25
FeO	1.72	1.97	0.87	U	2.07	2.47	0.84
MnO	0.07	0.07	1.00	La	28.8	32.5	0.89
MgO	1.74	1.93	0.90	Ce	55.8	61.2	0.91
CaO	2.70	2.59	1.04	Nd	28.3	27.2	1.04
Na_2O	0.38	0.40	0.95	Sm	4.96	5.12	0.97
K_2O	3.36	1.69	1.99	Eu	1.01	0.97	1.04
P_2O_5	0.03	0.09	0.33	Gd	3.20	3.64	0.88
Rb	130	89	1.46	Tb	0.69	0.65	1.06
Cs	15.0	5.26	2.85	Ho	0.71	0.76	0.93
Sr	136	69	1.97	Tm	0.24	0.35	0.69
Ba	691	271	2.55	Yb	1.65	2.76	0.60
Zr	197	315	0.73	Lu	0.28	0.42	0.67
Hf	6.22	10.6	0.59	Y	13.1	未测	—
Se	4.80	9.62	0.50	As	<1	10.6	0.09
Cr	24.3	53	0.46	Sb	0.25	0.65	0.38
Co	5.01	11.5	0.44	Ga	<5	1.2	<0.24
Ni	15.3	31	0.49	Br	<1	3.55	<0.28

Nance 等(1977)曾对澳大利亚石的微量元素(主要是稀土元素)作过系统分析,并与月球各种岩石进行了对比,玻璃陨石在成分上明显不同于月海玄武岩,后者的铬含量比玻璃陨石高两倍,稀土元素组成也不同,具有明显的铕亏损,图 4.8 是玻璃陨石 REE 以月球岩石为标准绘制的比较图,可见它们的差异是明显的。它们的 K/U 值也明显不同。因此,由月海玄武岩经熔融或选择性分馏都难以形成玻璃陨石。月球的另一种主要岩石——高地岩石的成分与玻璃陨石也明显不同,如克里普岩(KREEP),尽管铀、钍含量相近,但铬含量高,铕明显亏损(图 4.8),因此,也不可能作为玻璃陨石的母体。此外,玻璃陨石氧同位素组成 $\delta^{18}O+9‰—+11.5‰$,也明显高于月岩 $\delta^{18}O+4‰—+7‰$。上述对比表明,玻璃陨石的合适母体在月球上不存在,或者是很少。

欧阳自远等(1976)、李斌(1982)对"中国石"的微量元素组成作过较系统的研究(表 4.6),并与地球岩石花岗岩、砂岩和亚杂砂岩进行了对比(图 4.9),可以看出,花岗岩中 CaO、MgO、FeO、Cr、Ni、Co、Sc 等比玻璃陨石低,而 K_2O、Na_2O、U、Th、Rb、Sr、Zr 等比玻璃陨石高,页岩 SiO_2 略低,而 Al_2O_3、FeO、MgO、K_2O、Na_2O、Rb、Sr、Cr、Ni、B、Co、Th、Ga、Cu 及大部分稀土元素高于玻璃陨石。中国石的 Fe、Cr、Co 略高于砂岩。这与中国石的主、微量元素富集系数在 0.5—2 范围内是吻合的。

不同玻璃陨石群微量元素平均含量与有关岩石的对比列于表 4.6 中。

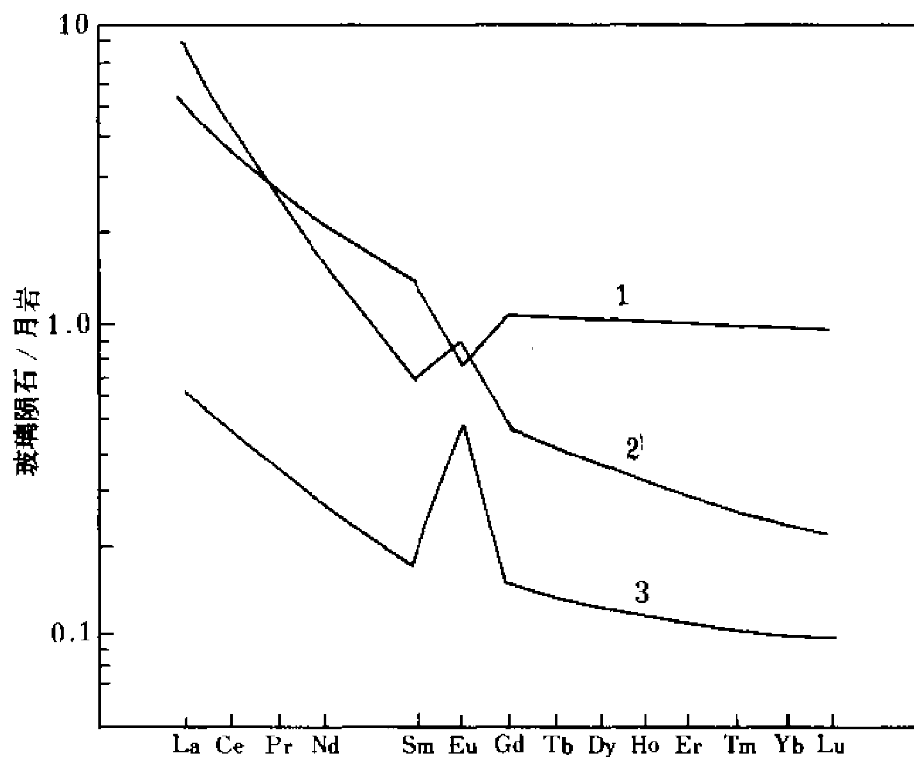


图 4.8 玻璃陨石与月球玄武岩稀土元素组成比较

1. 高地岩石；2. 月海玄武岩；3. 弗拉摩拉玄武岩

表 4.6 不同玻璃陨石群微量元素平均含量与有关岩石的对比

元素＼样品	中国石(9)	印度支那石(10)	菲律宾石(3)	澳大利亚石(2)	贝迪亚斯石(2)	莫尔达维石(2)	科特迪瓦玻璃陨石(2)	月海玄武岩	高地斜长岩	花岗岩	流纹岩	页岩	亚杂砂岩
Ba	496	440	488	535	564	855	718	64	730	840	870	580	430
Co	15.0	16.8	15.0	13.5	14.0	5.0	22.0	50	34	1	—	19	11
Cr	69	97	92	56	41	20	201	4 500	1 220	4.1	1.7	90	58
Cs	6.5	9.3	7.0	9.3	4.4	13.9	3.0	0.07	1.0	4	3.3	5	2.1
Hf	6.6	6.8	7.5	6.1	5.5	5.4	2.76	4.3	17	3.9	4.5	2.8	8.5
Rb	136	120	117	81	80	133	69	1.2	15	170	108	140	93
Sb	0.26	0.36	0.33	0.19	3.3	—	—	0.010	—	0.2	0.43	1.4	0.28
Sc	11.0	10.9	12.1	10.6	12.5	4.6	15.2	43	23	7	4.7	13	10
Ta	1.3	1.4	1.7	1.3	0.85	0.7	0.4	0.33	—	4.2	—	0.8	—
Th	15	16	17	12.5	8.5	12	3.6	0.77	12	13	11.3	12	9.5
U	2.7	3.4	3.6	2.3	2.2	2.45	—	0.27	3.2	3	2.53	3.7	4.1
Zr	245	318	328	319	298	240	146	120	928	175	160	160	390
Zr/Hf	37	46.7	43.7	52.3	54.2	44.4	52.9	27.9	54.9	44.9	35.6	57.1	45.9
K/U	7 132	6 249	5 764	8 588	2 663	11 924	—	1 763	1 250	14 000	10 632	7 189	4 657
Th/U	5.6	4.7	4.7	5.4	3.9	4.9	—	2.9	3.8	4.3	4.47	3.24	2.3
K/Rb	143	180	179	247	250	222	204	397	267	247	250	—	247
La	38.5	43	46	40	36	29	22	5.5	80	55	28.4	92	36
Ce	62	63.6	72.3	63.7	61.2	50.4	25	19	214	92	43.5	59	50

续表 4.6

元素 \ 样品	中国石 (9)	印度支那石 (10)	菲律宾石 (3)	澳大利亚石 (2)	贝迪亚斯石 (2)	莫尔达维石 (2)	科特迪瓦玻璃陨石 (2)	月海玄武岩	高地斜长岩	花岗岩	流纹岩	页岩	亚杂砂岩
Nd	32	30	29	47	32	21	26	14	102	37	18.2	24	27
Sm	6.8	7.5	7.8	7.7	57.7	5.4	4.8	4.2	28	10	5.5	6.4	5.9
Eu	1.3	1.3	1.5	1.5	1.6	1.0	1.2	1.0	2.6	1.6	1.0	1.0	1.9
Tb	1.56	1.39	1.41	1.32	1.12	1.0	0.57	1.3	4.7	1.6	1.15	1.6	1.5
Yb	4.4	3.7	4.3	3.8	3.6	2.1	2.3	5.0	19	4	3.6	2.6	3.3
Eu/Eu*	0.59	0.56	0.62	0.65	0.74	0.58	0.95						

* 李斌，1982；Taylor，1966；Turckian 和 Wedepohl，1961，Ewart et al.，1968。

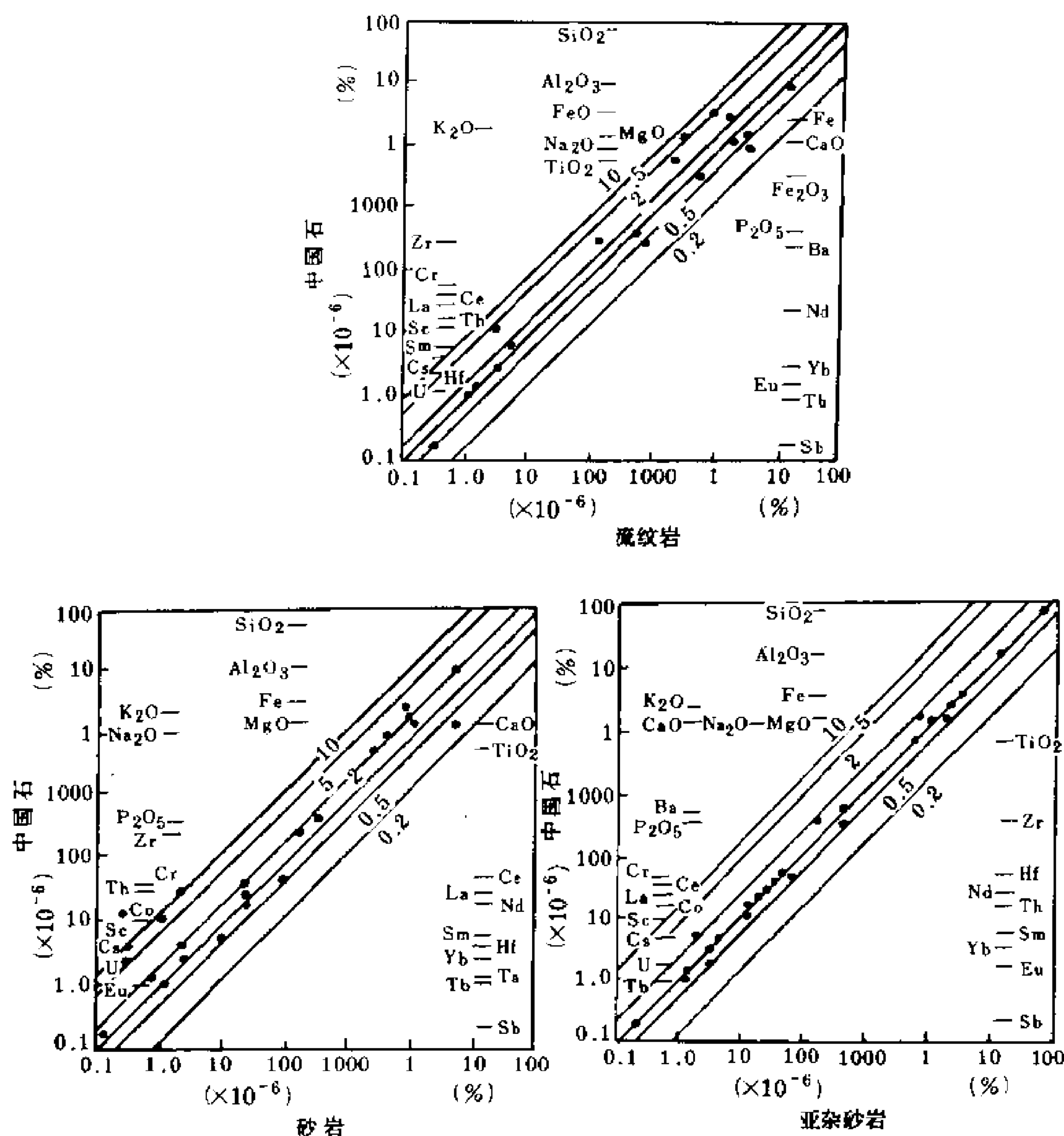


图 4.9 玻璃陨石与不同类型岩石微量元素含量比较

（欧阳自远，1988）

由上述有关玻璃陨石微量元素组成及有关同位素组成和年代学资料，可以看出玻璃陨石的地球成因说比月球成因说更具有说服力，这种认识是基于微量元素并结合同位素组成(O、Sr、Nd)以及年代学资料而建立的。

第四节　地壳、地幔化学演化与相互作用

一、地壳的化学演化

1. 稀土元素

从微量元素探讨地壳的化学演化，一般是从计算不同时代、主要是太古宙和太古宙后地壳的平均成分着手的。在地球这样大的范围求得其平均组成显然是困难的，早在1964年，Taylor就发现沉积过程中稀土元素不发生明显分异。Taylor等(1978－1985)多年来一直致力于由沉积岩的微量元素组合研究地壳化学演化，主要基于下述两个前提：①在沉积过程中稀土元素不发生显著分异，细粒陆源沉积岩中的稀土元素，反映了源区的稀土元素平均含量；②太古宙以后的沉积岩稀土元素组成非常一致。来自广泛分布的复杂源区的陆源沉积岩，其稀土元素分布模式反映了裸露的大陆壳的平均成分。《大陆壳——化学成分和演化》(Taylor et al. ,1985)一书，是由微量元素组合研究陆壳化学演化的系统总结。

对早太古代岩石的调查发现，火成岩主要由双峰态岩套(镁铁质和长英质)或奥长花岗岩-英云闪长岩组成，缺乏中性岩。奥长花岗岩、英云闪长岩、英安岩具有右倾斜的轻稀土元素富集型模式，而镁铁质火山岩则为平坦型(图4.10)。太古宙沉积岩可由这种双峰态岩石以不同比例混合而成。在Th-Hf-Co，La-Th-Sc图解中(图4.11)太古宙页岩和变质岩明显呈线性排列，两端元分别为长英质火山岩、奥长花岗岩-英云闪长岩(TTG)和太古宙镁铁质火山岩(AMV)，表明太古宙沉积岩是这两个端元混合的产物。据Taylor等(1985)计算，太古宙地壳可用两份镁铁质和一份长英质火山岩混合而成。太古宙和太古宙以后的沉积岩成分明显不同，对澳大利亚中生代、古生代、元古宙和太古宙各种沉积岩(砂岩、杂砂岩、页岩、板岩、灰岩等)的稀土元素及其他微量元素组合特点研究表明，太古宙后沉积岩稀土元素含量虽有明显差异，但稀土元素分布模式很相似：富稀土元素、相对富轻稀土元素、铕亏损，它们的稀土元素地球化学参数相近：$La/Yb = 13.6 \pm 2$，$Eu/Eu* = 0.67 \pm 0.05$，$\sum LREE/\sum HREE = 9.7 \pm 1.8$。这些特点决定了太古宙后沉积岩岩性虽然不同，稀土元素含量有差异，但稀土元素分布模式呈平行变化，这些特点在澳大利亚可回溯到1.5Ga，在加拿大可回溯到2.2Ga，即这种均一的稀土元素分布模式始于早元古代。太古宙沉积岩的稀土元素分布模式则明显不同，具有稀土元素总含量低，轻稀土元素富集程度低，不存在铕亏损等特点。

从总体来看，太古宙地壳相当于现代岛弧火山岩成分(安山质或英云质)，太古宙后沉积岩则相当于花岗闪长岩。

因此，太古宙与元古宙分界的2.5Ga左右是地壳成分发生明显变化的时期，界线之前稀土元素总含量在100×10^{-6}左右，之后逐渐增加到200×10^{-6}左右；轻重稀土元素比值从7±增加到10±；La/Yb从10增加到15±；Eu/Eu*从1±降低到0.60±。根据这些特点，可用沉积岩，即太古宙后页岩平均(PAAS)值扣除20%后计算上部陆壳的元素平均

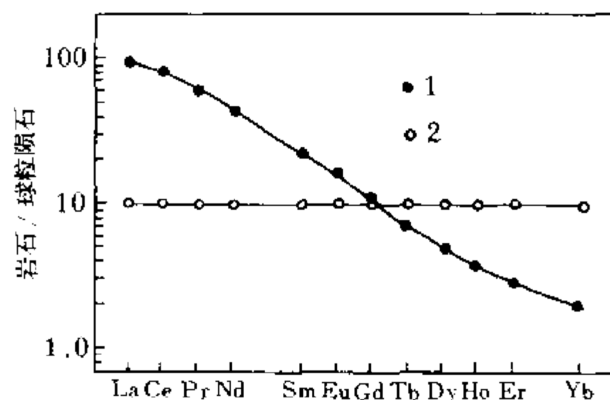


图 4.10　太古宙双峰态岩套的稀土元素分布模式

(Taylor et al., 1985)

1. 奥长花岗岩、英云闪长岩、英安岩；2. 镁铁质火山岩

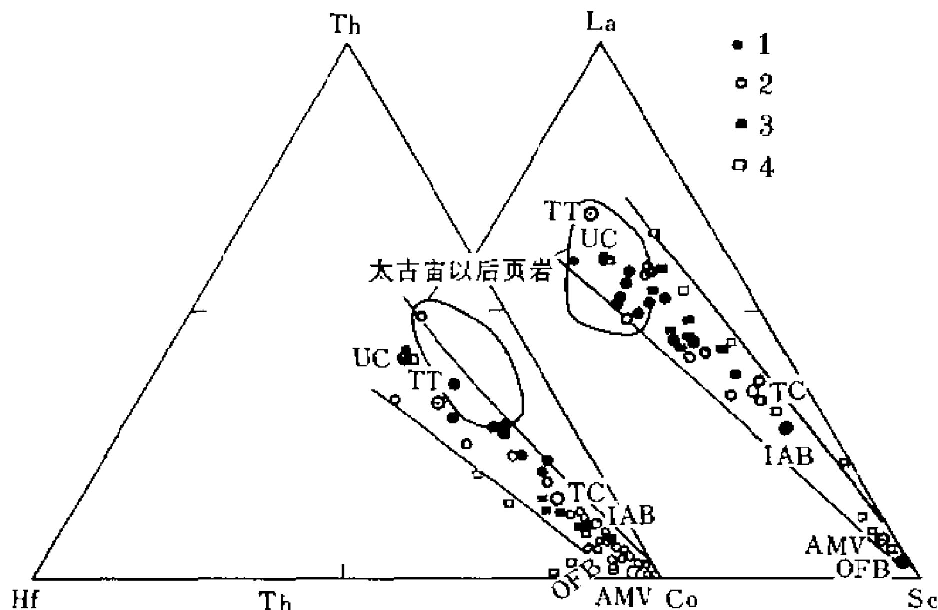


图 4.11　太古宙页岩和变质岩 Th-Hf-Co,La-Th-Sc 图解

(Taylor et al., 1985)

UC. 现今上部陆壳；TC. 现今整个陆壳；IAB. 典型岛弧玄武岩；OFB. 典型大洋玄武岩；TT. 典型太古宙长英质岩石；AMV. 典型太古宙镁铁质岩石；1. 皮尔巴拉；2. 伊尔冈；3. 南非；4. 格陵兰

含量，整个陆壳的平均成分根据地壳生长模式(75%的地壳在 2.5Ga 前形成)，下陆壳成分由整个陆壳成分扣除上陆壳成分(占 25%)计算获得。不同时代陆壳成分见附表 4。

对我国西藏南部古生代—新生代沉积剖面(图 4.12，赵振华，1985)，山西五台太古宙—元古宙剖面(吴素珍等，1985)，辽宁清原太古宙变沉积岩(翟明国，1983)，内蒙古白云鄂博群(元古宙)及我国主要稀土铁建造(裘愉卓等，1981；涂光炽等，1983，图 4.13)的各种

沉积岩、变质岩的稀土元素组成进行了系统分析，发现我国的地壳化学演化也具有上述"幕式"特点。即太古宙后沉积岩稀土元素分布模式基本呈平行变化，而阜平群、红透山组具有太古宙沉积岩稀土元素组成特点，如红透山组变粘土岩 Eu/Eu * 为 0.94—1.26，而五台群具有太古宙—早元古代过渡性质，Eu/Eu * 0.73—1.7，滹沱群具明显太古宙后沉积岩的稀土元素组成特点。

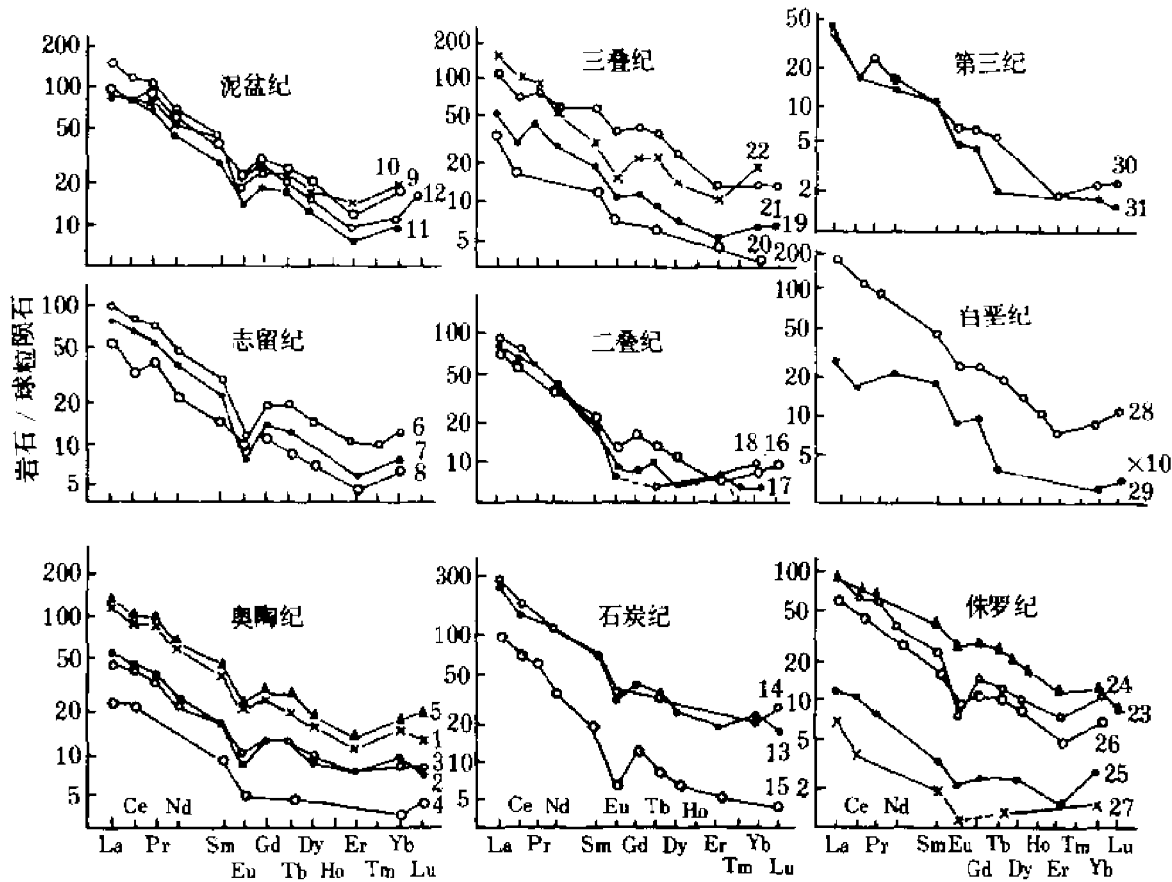


图 4.12　西藏聂拉木—岗巴地区奥陶纪—第三纪沉积岩的稀土元素组成模式

（赵振华等，1985）

Depaolo（1988）从研究不同时代花岗岩的钐-钕同位素组成来探讨地壳化学演化特点，认为花岗岩是地壳深部平均取样的最好代表，代表了整个地壳的平均成分（花岗岩岩浆源区体积很大，一般在 $10^4 km^3$ 数量级）。

采用 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 初始比值〔$\varepsilon_{Nd}(T)$〕计算不同时代大陆地壳的 Sm/Nd 值变化。ε_{Nd} 反映了岩浆源区地壳岩石年龄和 $f_{Sm/Nd}$ 值，随时间变化可用下式表示：

$$d\varepsilon_{Nd/dt} = Q_{Nd} f_{Sm/Nd}$$

式中 $Q_{Nd} = 25.13 Ga^{-1}$；$f_{Sm/Nd} = (Sm/Nd)_{样品}/(Sm/Nd)_{CHUR} - 1$；

$(Sm/Nd)_{CHUR} = 0.325$，CHUR 为球粒陨石均一储源。

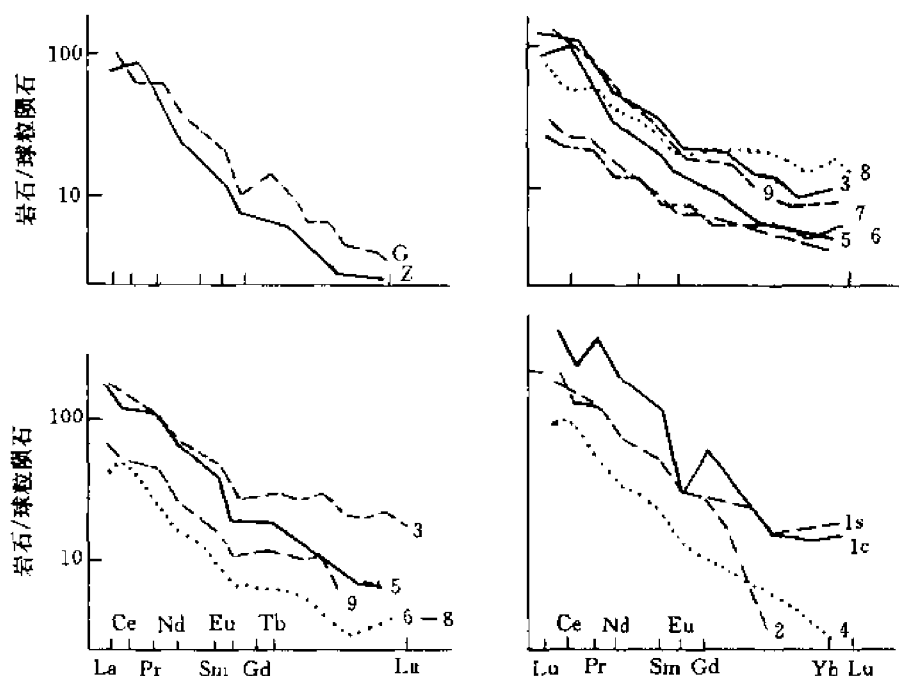


图 4.13 白云鄂博群变质岩、沉积岩中稀土元素分布模式
(涂光炽等,1983)
G. 固阳组;Z. 朱日和组;3,5,9,6—8. 黑脑包剖面;3,5,6,7,8,9. 尖山-欧路乌拉剖面;
1c. 石英砾岩;1s. 石英板岩;2. 板岩;4. 石英岩

计算表明,从早太古代到晚元古代陆壳中花岗岩源区的Sm/Nd值由球粒陨石的0.47倍增加到0.64倍,即$f_{Sm/Nd}$绝对值自太古宙后到1.5Ga前逐渐降低(图4.14),$f_{Sm/Nd}$值的变化可能有三种趋势:一是继续保持1.5Ga前的降低速度;二是沿某种速率变化到现代岛弧的−0.3值;三是1.5Ga后$f_{Sm/Nd}$值不发生变化,保持恒定。上述认识与Taylor等(1985)从沉积岩研究得出的结论是不同的。Taylor等(1985)认为从太古宙到太古宙后,$f_{Sm/Nd}$绝对值增加,2.0Ga后保持恒定。Depaolo(1988)认为这种不一致认识可能是由于太古宙沉积岩并不真正代表整个太古宙地壳,太古宙地壳热流高,镁铁质火山作用强烈,地表被大量镁铁质火山岩覆盖,因而在太古宙沉积岩中占的比例较大,但在整个地壳中镁铁质火山岩实际上并不占优势。另外一个原因是太古宙后的页岩也不能代表年青地

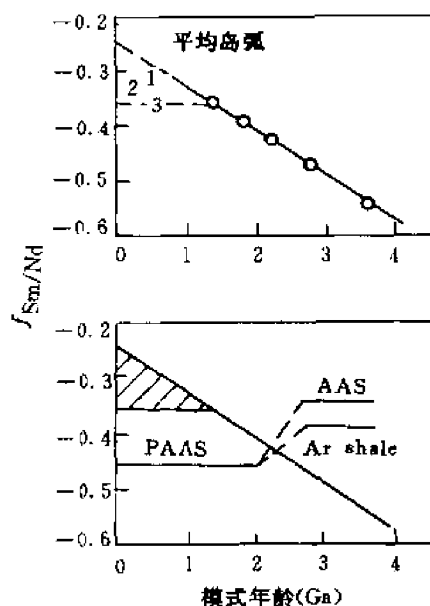


图 4.14 $f_{Sm/Nd}$随地质时代的变化
Ga. 模式年龄10亿年;AAS. 澳大利亚太古宙页岩;PAAS. 太古宙后澳大利亚页岩;1,2,3为$f_{Sm/Nd}$变化的三种趋势;Ar shale. 太古宙页岩

壳，它们的模式年龄为1.2—2.0Ga。

2. 副矿物与微量元素

副矿物的化学成分变化对探讨岩石圈的化学演化可提供重要信息，原苏联学者Ляхович(1987)称副矿物是岩石圈演化的指示剂。他指出，矿物化学成分不是保持不变的，而是随母岩或岩浆成分的变化而有规律地变化。根据对波罗的地盾(太古宙)古老花岗岩的黑云母中稀碱金属(Li、Rb、Cs)的分析，发现比显生宙中黑云母低三分之一到二分之一(表4.7)，造岩矿物中其他微量元素也有类似规律(表4.8)。

表4.7 前寒武纪与显生宙花岗岩稀碱金属含量对比(10^{-6})

(Ляхович，1987)

样品	Li	Rb	Cs
波罗的地盾紫苏花岗岩中黑云母	194.6	619	88.4
原苏联显生宙花岗岩中黑云母	916.0	1 054.0	107.0
前寒武纪二云母花岗岩中白云母	1 104.0	2 211.0	28.2
显生宙蚀变花岗岩中白云母	2 672.0	2 898.6	518.1

表4.8 前寒武纪(1)与显生宙花岗岩(2)中造岩矿物微量元素含量对比

(Ляхович，1987)

矿物	黑云母		斜长石		钾长石		石英	
	1	2	1	2	1	2	1	2
W	0.7	5.2	1.2	1.9	1.0	2.0	0.8	2.9
Mo	0.8	4.3	1.4	1.6	0.7	2.0	0.7	3.6
Nb	36.8	168.4	4.9	7.9	5.2	6.5	5.0	4.9
Sn	15.0	43.1	6.4	7.8	2.5	8.8	5.6	16.6
Li	89.0	916.0	9.3	32.0	3.0	20.4	3.2	13.2
Be	1.1	5.6	4.1	11.4	3.0	1.8	1.1	0.9
F	2450.0	9683.1	—	—	—	—	—	—

不仅是矿物中的微量元素含量，而且副矿物的种类及组合也从前寒武纪到显生宙呈现有规律变化。元古宙黑云母花岗岩、黑云母角闪石花岗岩和浅色花岗岩以含有较多的锆石、独居石、方铅矿、闪锌矿以及高含量的磁铁矿、榍石和钛铁矿而区别于显生宙花岗岩，而铌钽酸盐矿物、磷钇矿、晶质铀矿、钍石、锂辉石、白钨矿、黑钨矿及锡石、电气石、萤石等则较少(表4.9)。

表4.9为前寒武纪与显生宙不同成分花岗岩中副矿物的平均含量(g/t)。

副矿物中微量元素含量对于岩石圈演化的反映更为灵敏，显生宙花岗岩中的副矿物

表 4.9 前寒武纪和显生宙不同成分花岗岩中副矿物的平均含量(g/t)

(Ляхович, 1987)

矿物	花岗闪长岩-英闪岩-斜长花岗岩		黑云母花岗岩和黑云母-角闪石花岗岩		浅色花岗岩和白岗岩	
	太古宙(52)**	显生宙(46)	元古宙(9)	显生宙(170)	元古宙(5)	显生宙(58)
锆石	202.2	182.3	219.2	115.6	192.2	129.8
铌钽酸盐类	—	—	0.5	4.8	0.1	20.0
独居石	6.6	2.6	30.4	30.7	112.0	17.6
磷稀土矿	—	—	1.7	0.1	24.3	0.1
褐帘石	36.9	35.9	4.9	65.3	77.4	14.3
氟碳铈矿	—	—	44.3	—	4.4	2.0
磷钇矿	—	—	0.2	1.7	0.3	3.2
晶质铀矿	—	—	—	0.6	—	1.6
钍石	—	—	1.2	1.4	0.1	5.3
锂辉石	—	—	—	0.7	0.1	0.9
白钨矿	—	—	—	0.3	—	3.1
黑钨矿	—	—	—	0.3	—	E.3.
锡石	—	—	E.3.	0.1	0.1	1.5
辉钼矿	0.1	0.4	0.9	0.2	1.0	12.1
方铅矿	—	—	1.3	0.2	0.4	0.2
闪锌矿	—	—	0.4	0.2	1.4	0.5
黄铜矿	0.6	0.1	1.1	0.7	E.3.	2.7
毒砂	—	—	0.1	0.8	E.3.	1.2
黄铁矿	60.1	39.3	18.0	9.1	7.3	38.5
磁铁矿	4 697.0	7 798.2	1 341.3	1 396.7	1 064.8	1 039.1
赤铁矿	13.1	187.8	32.2	38.3	2.4	550.6
钛铁矿	130.1	216.1	201.0	360.3	383.0	93.8
榍石	2 664.7	1 769.0	1 635.0	312.6	1 224.0	53.0
白钛石	25.0	7.8	28.3	15.2	100.4	18.2
金红石	2.3	4.3	0.8	5.9	0.6	10.0
磁黄铁矿	6.7	—	—	—	—	—
锐钛矿	—	—	189.3	4.6	32.0	5.5
磷灰石	1 252.8	884.8	583.1	447.6	324.3	140.2
萤石	1.8	3.5	0.2	77.5	1.1	70.6
电气石	—	—	19.7	262.2	E.3.	94.6
石榴子石	23.0	8.1	27.4	67.3	11.0	259.0
绿帘石	4 609.0	5 774.0	81.4	147.9	12.6	69.7
碳硅石	—	—	—	E.3.	0.9	E.3.
尖晶石	—	—	0.1	E.3.	E.3.	—
红柱石	—	—	0.1	0.2	—	0.1
夕线石	—	—	E.3.	1.1	—	E.3.
十字石	—	—	—	0.7	0.2	E.3.
蓝晶石	—	—	0.1	0.7		E.3.
刚玉	—	—	0.3	0.4		—

“—”表示矿物未出现；**为分析数；E.3. 表示少量。

比太古宙同种矿物明显富含稀土元素(表 4.10)。伟晶岩中副矿物也有类似规律，特别是

重稀土元素含量增加较明显。除稀土元素外，其他微量元素也呈有规律变化。例如，太古宙花岗岩中磁铁矿与显生宙花岗岩磁铁矿相比较，过渡族元素富集，而不相容元素含量低(表4.11)。

表 4.10 波罗的地盾太古宙花岗岩与显生宙花岗岩副矿物稀土元素含量(10^{-6})

(Ляхович, 1987)

矿物	太古宙	显生宙
褐帘石	162 220.50	210 252.0
锆石	1 440.0	3 895.4
磷灰石	457.0	6 629.8
榍石	4 803.3	17 694.1

表 4.11 不同时代花岗岩类磁铁矿中微量元素含量(10^{-6})

(Ляхович, 1987)

岩石	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn	Nb
前寒武纪花岗岩(卡累利阿,30*)	2 080.0	343.7	147.6	154.2	266.3	463.2	119.0	32.0	63.5
显生宙花岗岩(原苏联 159*)	1 091.0	354.0	33.4	42.5	144.5	267.5	489.5	36.5	117.5

* 样品数。

上述特点表明，造岩矿物、副矿物中的微量元素含量及副矿物种类组合的研究，都可为岩石圈的演化提供有价值的地球化学资料。

3. 元素(化学)地层学

自1913年Gradau发表“地层学原理”至今近一个世纪以来，许多新技术、新理论、新方法引入到地层学研究中，相继产生了一系列分支学科，如古生物地层学、磁性地层学、年代地层学、分子地层学、生态地层学、化学地层学、事件地层学等。

化学地层学是基于化学元素在地层中的系统变化。早在1958年，我国著名的地球化学家侯德封就已指出：“元素的生活是地层演变的物质基础”，因此，可利用元素的活动与集结说明地层的自然条件和历史发展。1964年，著名沉积学家叶连俊教授指出：“元素组合与含量在地史发展过程中的演化与革替具有一定的规律性，具有一定的方向性和阶段性，这种阶段性与地质时代的分界常常互相吻合”。1980年第26届和1984年第27届国际地质学大会上，均使用了化学地层学(Chemistratigraphy)这一概念。

由上述不难看出，与古生物化石记录类似，通过地层的化学元素含量、组合变化，可以进行地层对比、划分地层界线，这对于占地球2/3以上时间的前寒武纪尤为重要。1985年本书作者提出了元素地层学，把元素地球化学、数学地质和地层学密切结合，通过研究元素含量及组合沿地层剖面的演化规律、时空结构，进行地层对比、划分，并探讨沉积环境，例如，在干燥气候地区，沉积物化学组分中易溶元素明显减少，不活动元素含量增加，则表明沉积作用有间断。作者于1985、1987和1989年相继对我国西藏南部寒武纪—第三纪以及河北、浙江、吉林寒武纪—奥陶纪界线层型剖面进行了较系统的元素地球化学研究，为我国建立国际寒武纪—奥陶纪界线层型剖面提供了重要的地球化学依据。这些研究表明，

地层剖面元素的系统变化与地层分层吻合，例如，浙江江山碓边的寒武纪—奥陶纪界线剖面，从下寒武统→中寒武统→上寒武统→下奥陶统，与地壳碳酸盐平均成分相比较，均富集 Zn、Cu、Co、Ti、Ba、Cr、V、Th、B、F 等元素（表 4.12），Th/U 和 Co/Ni 值较高，Sr/Ba 值

表 4.12 碓边的寒武系—奥陶系界线剖面微量元素含量(10^{-6})

（赵振华等，1987）

元素和比值	参数	寒武系(∈)								奥陶系	地壳平均值	地壳碳酸盐平均值
		下寒武统($∈_1$)			中寒武统($∈_2$)	上寒武统($∈_3$)			寒武系平均(∈)	下奥陶统(O_1)		
		荷塘组	大陈林组	下寒武统平均	杨柳岗组	华严寺组	西阳山组	上寒武统平均		印渚埠组		
Zn	$\bar{x}$	24.9	3.5	12.1	56.6	110.2	35.8	75.0	64.5	75.1	83	20
	σ_x	16.9	1.8		38.9	219.7	31.8			108.9		
Mn	$\bar{x}$	140	68	97	827	224	296	258	396	316	1000	1100
	σ_x	72	17		983	308	172			136		
Cu	$\bar{x}$	21.5	5.3	11.8	14.0	15.7	12.3	14.1	13.9	18.9	47	4
	σ_x	2.5	0.5		10.2	19.2	10.6			11.5		
Co	$\bar{x}$	6.5	28.3	19.6	27.3	26.1	26.1	26.1	25.8	28.9	18	0.1
	σ_x	2.5	0.5		3.4	4.5	4.9			2.9		
Ni	$\bar{x}$	21.5	9.3	14.2	22.7	18.1	13.7	16.0	17.5	16.9	58	20
	σ_x	13.5	0.5		11.5	12.3	6.9			7.0		
Sr	$\bar{x}$	13	371	228	494	1 036	458	763	643	356	340	610
	σ_x	0	22		227	426	185			103		
Ti	$\bar{x}$	2 159	82	913	1 030	739	679	711	737	1 325	4500	400
	σ_x	325	25		1 029	1 037	782			851		
Ba	$\bar{x}$	484.0	62.3	231	330.5	255.2	404.6	325.8	318.6	667.0	650	10
	σ_x	118.0	5.9		246.3	242.2	465.9			793.2		
Cr	$\bar{x}$	40.5	17.3	26.6	33.5	26.2	28.5	27.3	28.9	42.7	83	11
	σ_x	11.5	0.9		17.2	18.8	19.2			18.4		
V	$\bar{x}$	217.0	30.3	105	81.3	101.1	65.2	84.2	82.3	61.8	90	20
	σ_x	90.0	0.5		56.9	142.5	70.9			27.8		
U	$\bar{x}$	5.1	1.6	3.0	4.2	2.5	2.2	2.4	2.9	1.6	2.5	2.2
	σ_x	4.3	0.6		1.6	2.1	2.3			1.4		
Th	$\bar{x}$	5.3	0.6	2.5	4.6	3.2	2.8	3.0	3.4	5.1	13	1.7
	σ_x	0.1	0		4.6	3.9	2.8			3.4		
B	$\bar{x}$	52	11	28	39	45	44	45	42	57	12	20
	σ_x	1	3		24	17	16			15		
F	$\bar{x}$	595	193.3	354	668.7	712.6	365.9	548.9	563.6	436.1	660	330
	σ_x	95	104		530.0	723.3	489.3			293.4		
Co/Ni	$\bar{x}$	0.4	3.0	2.0	1.4	1.8	2.3	2.1	1.9	2.1	0.31	0.005
	σ_x	0.1	0.2		0.5	0.6	1.1			0.9		
Sr/Ba	$\bar{x}$	0.03	6.0	3.6	2.6	8.9	3.4	6.3	5.1	1.1	0.52	61
	σ_x	0.01	1.0		2.3	6.3	3.9			1.0		
Th/U	$\bar{x}$	3.6	0.4	1.7	1.0	1.2	1.7	1.4	1.4	3.9	5.2	0.77
	σ_x	3.0	0.1		0.9	0.8	0.9			2.7		
Ca/Mg	$\bar{x}$	0.71	15.19	9.4	14.3	25.72	62.08	42.89	32.24	28.27	1.58	6.43
	σ_x	0.06	4.97		10.37	20.49	36.58			21.84		
样品数*(个)		2	3	5	15	19	17	36	56	31		

* 指对每一个微量元素分析的样品数；σ_x 系方差。

较低。与整个剖面比较，下寒武统富Cr、Zn、Mn、Cu、Ti、Ba、Th、B等。与寒武系相比，下奥陶统以富集多种微量元素为特征，下寒武统大陈岭组的微量元素是三剖面中最低的。从微量元素含量沿剖面垂直方向变化看，除Co外，其他微量元素均呈明显变化，并显示周期性，各种微量元素含量变化一致，协调地表现为两个剧烈变化期和两个平缓期(图4.15)。第一剧烈变化期出现在中寒武统上部和上寒武统底部。第二剧烈变化期出现在上寒武统顶部和下奥陶统底部。下寒武统上部和上寒武统下部微量元素含量均呈平缓变化。上寒武统上部的西阳山组则具有剧烈变化前的"前峰"特征，即处于从平缓变化到剧烈变化的"过渡时期"，显示了从寒武纪到奥陶纪沉积作用的渐变关系特点。上述周期性变化特征，可由剖面中元素含量变化的方差值(σ_s)定量反映出来。由表4.12可见，中寒武统杨柳岗组上部及下奥陶统印渚埠组，元素含量变化方差值最大，上寒武统西阳山组居中。因此，微量元素含量方差变化特点与寒武系—奥陶系分界吻合。

从寒武系到下奥陶统，元素组合演化呈明显继承性。剖面的每个组均富集Zn、Cu、Co、Ti、Ba、Cr、V、Ti、B和F，我们称这些元素为"主微量元素"，以R代表，则在碓边剖面从中寒武统—下奥陶统，各组主微量元素的演化式为：R+Ni+U→R+U+Sr→R→R，各组中均存在共同的主微量元素R，表明微量元素组合沿剖面演化的继承性是明显的。

对碓边剖面寒武系—奥陶系界线上下样品的稀土元素分析表明，稀土元素含量均低于北美页岩，以此类岩石为标准的分布模式无明显差异，均为近水平的相互平行的曲线，稀土元素地球化学参数值相近，如Eu为中等亏损，Eu/Eu* 0.6—0.74，而轻、重稀土元素的比值逐渐降低，La/Yb为3.6—1.17，寒武系相对富轻稀土元素，反映了从寒武系→奥陶系的逐渐变化及它们之间的差异(图4.16)。

综合上述，碓边寒武系—奥陶系剖面界线上下地层的微量元素地球化学特征明显不同；微量元素含量、含量变化的方差、元素组合等均有明显差异。用数学模型分析，以Cr/Cu、Ti/V为变量作频谱分析，可发现下奥陶统有长周期变化(>100m)，而上寒武统缺乏这种长周期。Ti/V值相反，上寒武统有长周期，而下奥陶统没有。选用Ti/V、Cr/V、Sr/Ba、V/Zn、Cr/Cu、Ni/Co、Pb/Zn等为变量作判别分析，建立判别函数，或进行多维图解滑动分析，以距离系数α最大为最佳分界点，用这些数学模型，以微量元素组合为变量所划分的寒武系—奥陶系界线，与生物地层的分界一致。

对河北卢龙及吉林浑江大阳岔等寒武系—奥陶系界线剖面也进行了同样的分析，所获得的结果十分相似，例如，吉林浑江大阳岔寒武系—奥陶系界线剖面上，微量元素含量变化也出现两个剧烈变化期，这种剧烈变化与地层分界一致，而用最优分割数学模型，以微量元素含量为变量，所划分的地层界线与以古生物为标志划分的界线一致(赵振华等，1989)。

由上述可见，与古生物化石记录相类似，通过地层的化学元素含量及组合变化，可以进行地层的对比并划分地层界线，这对于占地球历史2/3以上时间的前寒武纪或缺乏生物化石的"哑地层"尤为重要。

化学元素地层学把元素地球化学、数学地质和生物地层学等密切结合起来，它不仅给出了地壳地球化学演化的资料和规律，也成为近代地层学研究的一种重要手段。我国在广西、河北、湖南、浙江、吉林等省区已开展了部分工作，取得了可喜成果。

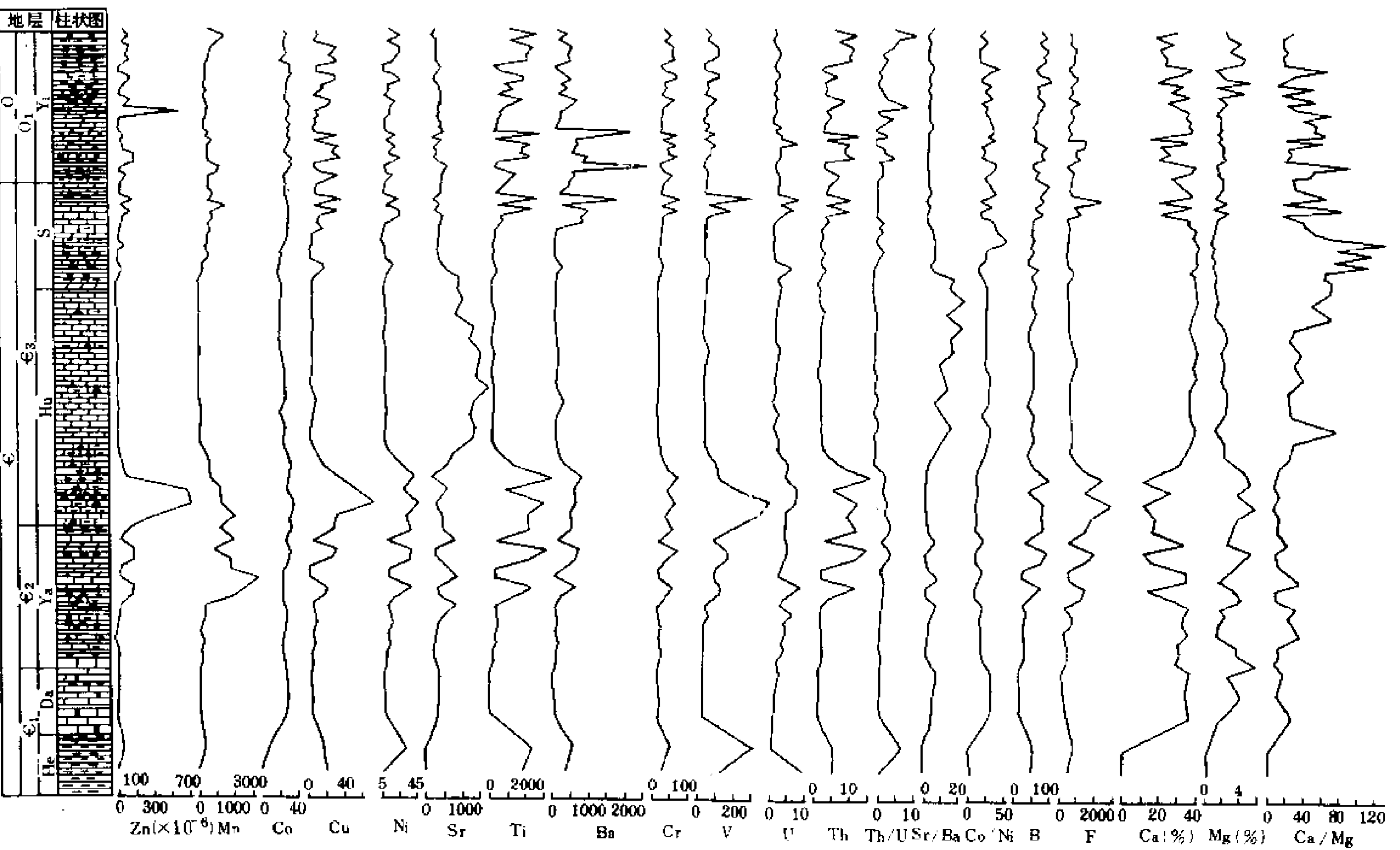


图 4.15 微量元素含量沿碓边剖面的变化

（赵振华等，1987）

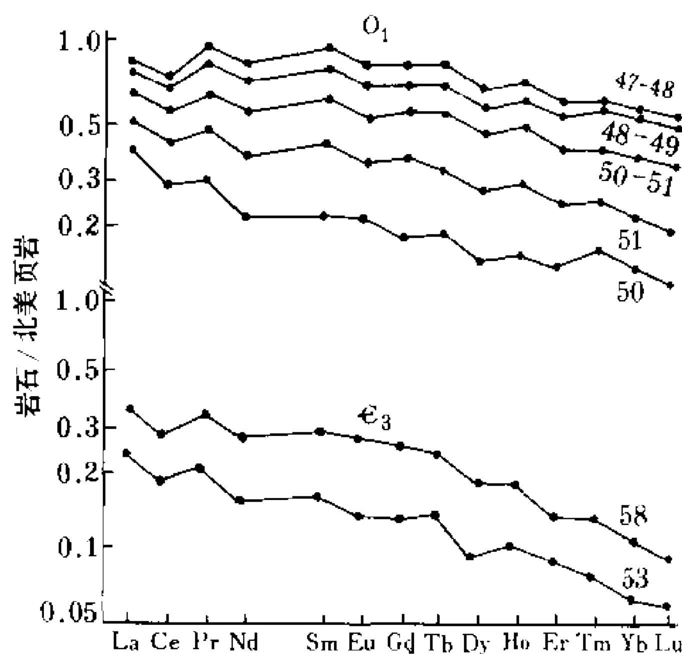


图 4.16 碓边剖面上寒武统－下奥陶统界线岩石稀土元素分布模式

（赵振华等，1987）

4. 微体化石中的微量元素

80年代，在地球化学研究中出现了一个新的研究领域——生物化石地球化学，其中研究海相沉积物中微体生物化石磷灰石或碳酸盐的微量元素组成特点，探讨古海洋的氧化还原条件等方面取得了显著成果。选择化石磷灰石作为研究对象是基于下述原因：海相脊椎或无脊椎动物化石多由磷灰石组成，尤其是在生物地层研究中常作为指示剂化石的牙形刺（它们从古生代到三叠纪都存在）是由磷灰石组成的。磷灰石是较稳定和易保存的矿物，钕和氧同位素组成研究表明，其原始同位素组成未发生重新分布，它保留了与其同时的海水的特点。生物磷灰石易于制成薄片供扫描电镜或电子探针观察测试。而且磷灰石具有特殊的晶体结构，可以容纳许多种微量元素。据资料统计，从 10^{-6}级到 1%浓度的至少有 40 种微量元素，其中可供稀土元素置换的 Ca^{2+} 有七配位和九配位两种位置。对于任一给定配位数的钙，由于轻稀土元素半径大，重稀土元素半径小，处于过渡位置的是钕，它与钙的离子半径很相近，其他相近的是 Ce^{3+} 和 Sm^{3+}。从磷灰石的稀土元素分布模式可以看出，其形态为上突形，即 Nd、Sm、Ce 最为富集，重稀土元素相对强烈亏损，轻稀土元素亏损较弱。对现代深海海洋中鱼骨碎屑（鱼牙齿、骨骼）的稀土元素分析表明（Wright et al.，1987），其稀土元素分布模式与海水一致，但浓度要高得多（七个数量级）。从现代大西洋、太平洋和地中海的水-沉积物界面和岩心中采取的鱼骨碎屑的铈异常和钕丰度的投影如图 4.15，图中给出了这些样品所处的氧化还原条件。氧化还原所依据的标准之一是铈的异常变化。与其他稀土元素不同，铈为变价元素，在氧化条件下形成 Ce^{4+}，Ce^{4+} 容易发生水解和被铁、锰氧化吸附面发生沉淀，造成海水中铈的亏损。在缺氧还原环境中，铁的氧

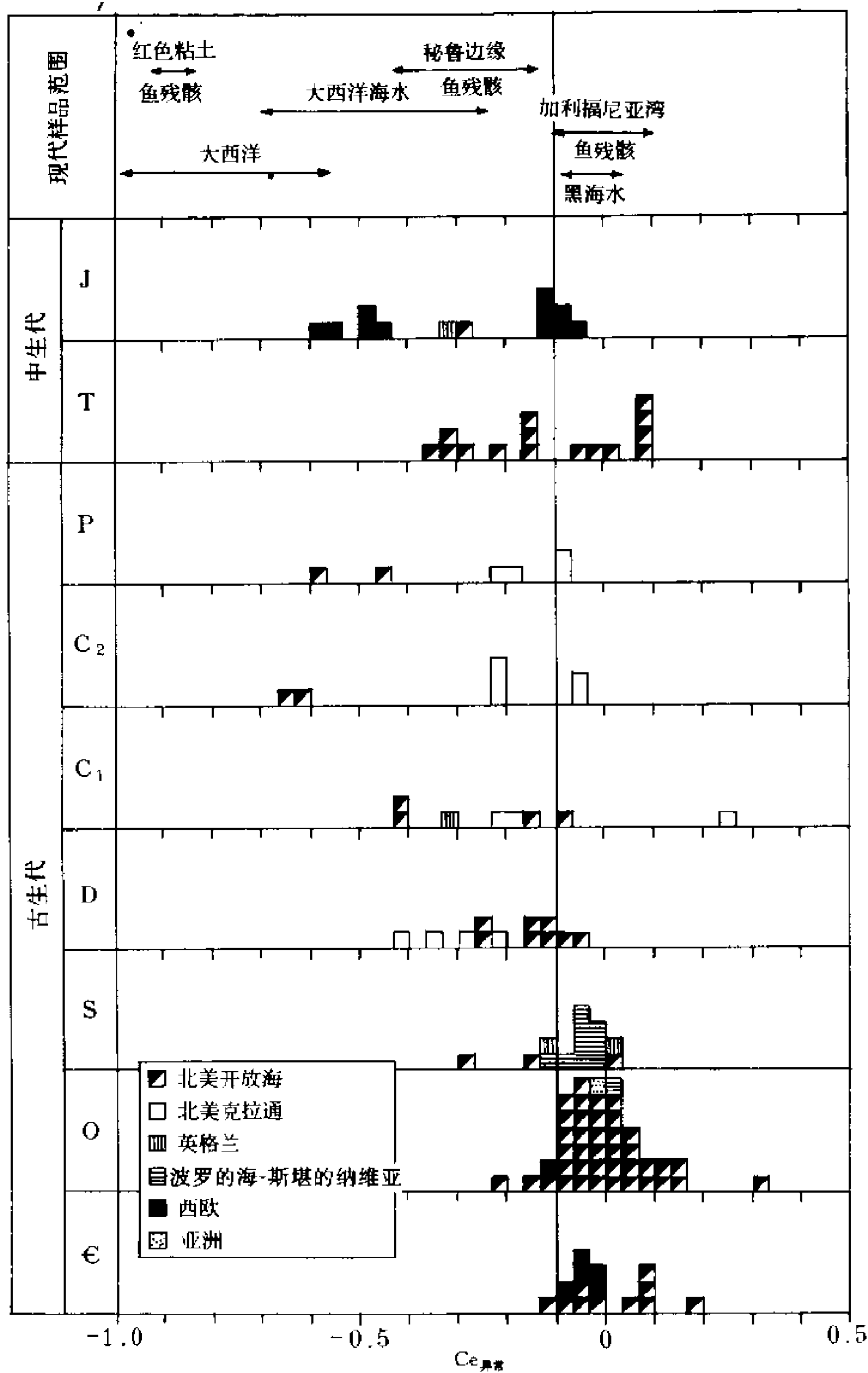


图 4.17 生物磷灰石铈异常变化直方图

(Wright et al., 1987)

化物溶解，Ce^{4+}还原为Ce^{3+}被释放出来，使海水中铈的亏损消失，甚至出现相对富集。这种特点可用δCe表示，其计算公式为：

$$\delta Ce = \lg \frac{3Ce_N}{2La_N + Nd_N}$$

式中N为以北美页岩为标准时化石中稀土元素的标准化值。δCe为负值是由于铈的亏损或由于金属氧化物的沉淀而造成的分异作用，表明氧化条件；δCe为正值表示正常的、准氧化和非氧化条件。根据现代海洋的实际分析，氧化与还原的界线值取$\delta Ce = -0.10$，大于-0.10为还原环境，小于-0.10为氧化环境。

基于上述特点，生物成因磷灰石可作为古海洋氧化还原特征的指示剂，其稀土元素组成在埋藏及成岩过程中保持不变。

Wright 等(1984，1987)系统研究了下古生代到中生代侏罗纪的牙形刺和无铰纲腕足类稀土元素的分布，这些样品主要产生在氧化条件下沉积的碳酸盐中，部分采自砂岩，部分采自正常盐度和氧含量的浅水碳酸盐中(水深<100m)，上述样品的稀土元素分布模式如图 4.18。

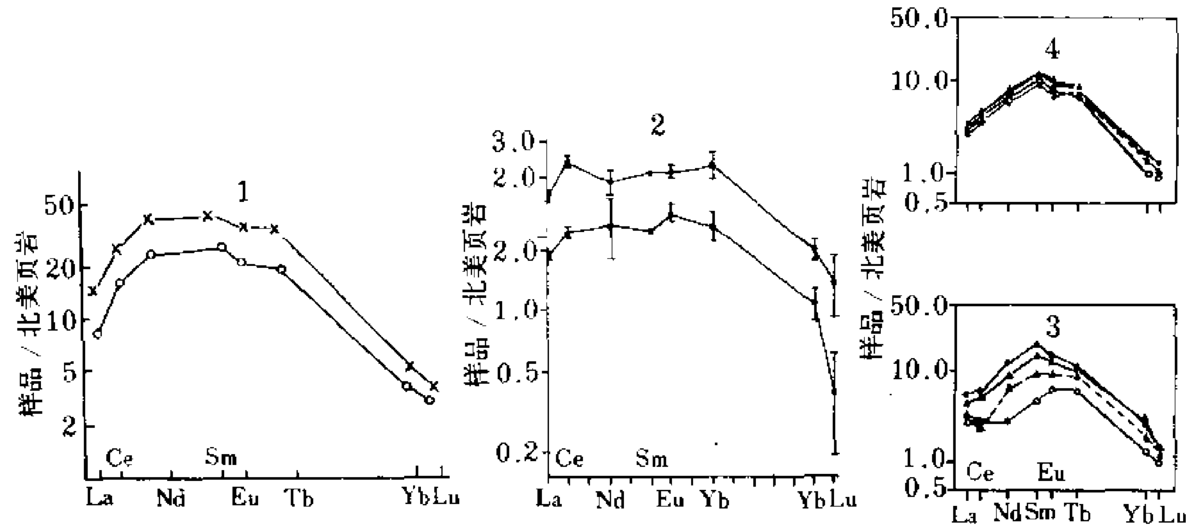


图 4.18 显生宙牙形刺的稀土元素组成

(Wright et al.，1987)

1. 寒武纪；2. 奥陶纪；3，4. 泥盆纪

由图 4.18 可以看出，下古生代化石磷灰石的稀土元素分布模式的基本形态是向下凹，重稀土元素亏损，钕、钐富集，无铈和铕异常。从中到上古生代和新生代的样品的稀土元素分布模式逐渐变平坦，镧浓度增加，铈和铕出现亏损或富集，其中铈的变化具有明显时间特点，图 4.18 是古生代、中生代和现代海洋生物磷灰石样品的铈异常变化直方图。可见，92%的寒武纪－奥陶纪样品有铈异常，异常值大于-0.10，即在早古生代铈异常值接近或大于零值的占优势，表明当时的海洋条件以还原环境占优势。下寒武统的黑色页岩是深海还原条件的证据，在泥盆纪铈异常值明显向负值方向移动，一直延续到上古生代，表明这个时期海洋向氧化条件转化，在中生代的三叠纪和侏罗纪，铈异常值变化范围较大，

呈现双峰态(—0.10— —0.50)变化，反映了环境的动荡。黑海海水均大于—0.10，在10m深处为0.04— —0.03，20m深处为0.02，在300m深处为—0.09；1 720m处为—0.06，这些数值表明黑海是以还原条件占优势。正常大西洋海水剖面(28° 01′N，25°58′N)铈异常范围—0.22— —0.56。正常的东太平洋海水剖面铈异常范围为—0.54— —1.66。这些数据表明太平洋比大西洋海水更亏损铈。

对海相生物磷灰石的稀土元素和微量元素分布研究，为恢复大陆古地理和海洋板块位置提供重要参考资料。

赵振华等(1989)对我国吉林浑江大阳岔寒武系—奥陶系界线层型剖面的无铰纲腕足类进行了微量元素地球化学研究，电子探针分析表明它们属氯磷灰石(Cl含量1.65%—3.50%)，其稀土元素及Sc、Au、As、Co、Th、U等含量(中子活化分析)沿剖面变化如表4.13和图4.19。发现大阳岔剖面中的无铰纲腕足类生物成因磷灰石的稀土元素等微量元素含量有以下特点：

1) 稀土元素含量很高，10个稀土元素总含量范围为1 100×10^{-6}—7500×10^{-6}。

2) 以页岩为标准的稀土元素分布图为富中稀土元素、贫轻稀土元素和重稀土元素的倒“U”形曲线(图4.20)。

3) 无铰纲生物成因磷灰石的δCe值沿剖面出现两个明显变化区，一个在剖面下部(上寒武统中部)，另一个在剖面中部(下奥陶统底部)，均表现为铈从较弱亏损向富集方向变化(从<—0.10向>—0.10变化)，这两个明显变化区与剖面沉积岩中微量元素变化相一致。

4) Sc、As、Au等的变化也有类似规律，钪和砷的两处明显变化与δCe变化相一致。

表4.13 无铰纲生物成因磷灰石稀土元素含量(10^{-6})

(赵振华等，1989)

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	Yb	Lu	∑10REE	δCe	δEu
HDA3(40)*	125.00	391.00	46.50	477.00	69.20	16.80	6.46	2.33	3.07	0.749	1138.11	-0.14	1.03
HDA7(55)	292.00	987.00	149.00	1391.00	186.00	45.00	23.90	7.02	7.19	1.04	3089.15	-0.17	0.83
HDA8(43)	301.00	1190.00	174.00	1206.00	171.00	41.20	20.70	4.88	22.10	1.66	3132.54	-0.054	0.81
$HDA9_{3-9}$(33)	185.00	643.00	103.00	635.00	95.60	14.90	11.10	3.02	7.87	0.48	1698.97	-0.066	0.55
$HDA9_{A-E}$(65)	188.00	590.00	102.00	798.00	227.00	24.90	13.20	4.99	2.53	0.615	1951.24	-0.17	0.60
$HDA10_{1-S}$(68)	346.00	1926.00	316.00	2916.00	462.00	98.80	43.40	8.56	35.10	1.48	6153.34	-0.14	0.78
$HDA10A_{1-6}$(31)	217.00	715.00	88.80	867.00	153.00	38.80	14.60	4.65	6.81	1.34	2107.00	-0.13	1.04
HDA11A(59)	382.00	1034.00	149.00	1035.00	316.00	45.80	24.00	9.64	10.50	1.85	3007.79	-0.11	0.70
HDA11B(57)	900.00	2934.00	411.00	2574.00	465.00	97.20	61.90	27.00	53.80	2.88	7526.78	-0.047	0.78
HDA13(80)	361.00	1237.00	157.00	1277.00	222.00	45.70	30.80	22.50	13.70	1.90	3368.60	-0.081	0.86
HDA15(47)	244.00	783.00	149.00	1159.00	200.00	44.20	33.60	11.70	8.32	1.21	2634.03	-0.20	0.69
HDA17(38)	619.00	2520.00	356.00	2736.00	524.00	112.00	66.60	9.36	45.90	2.30	6991.16	-0.070	0.61

* 样品重量：μg。

由于无铰纲属于底栖类，更适宜于反映海洋环境特点。剖面底部无铰纲δCe值<—0.10，反映了海水的弱氧化环境。向上变为叠层石粘结灰岩的δCe>—0.10，反映为还原环境；在寒武系—奥陶系分界，δCe由近于—0.10变为>—0.10，反映环境由弱氧化变化为还原环境，与此相对应的是沉积岩中有较高含量海绿石出现。无铰纲的Th/U值也

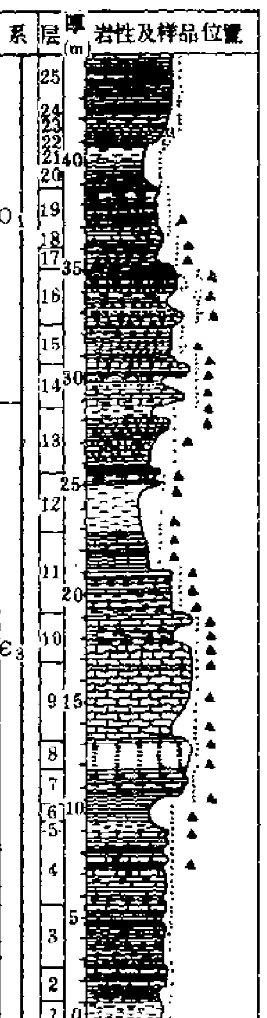
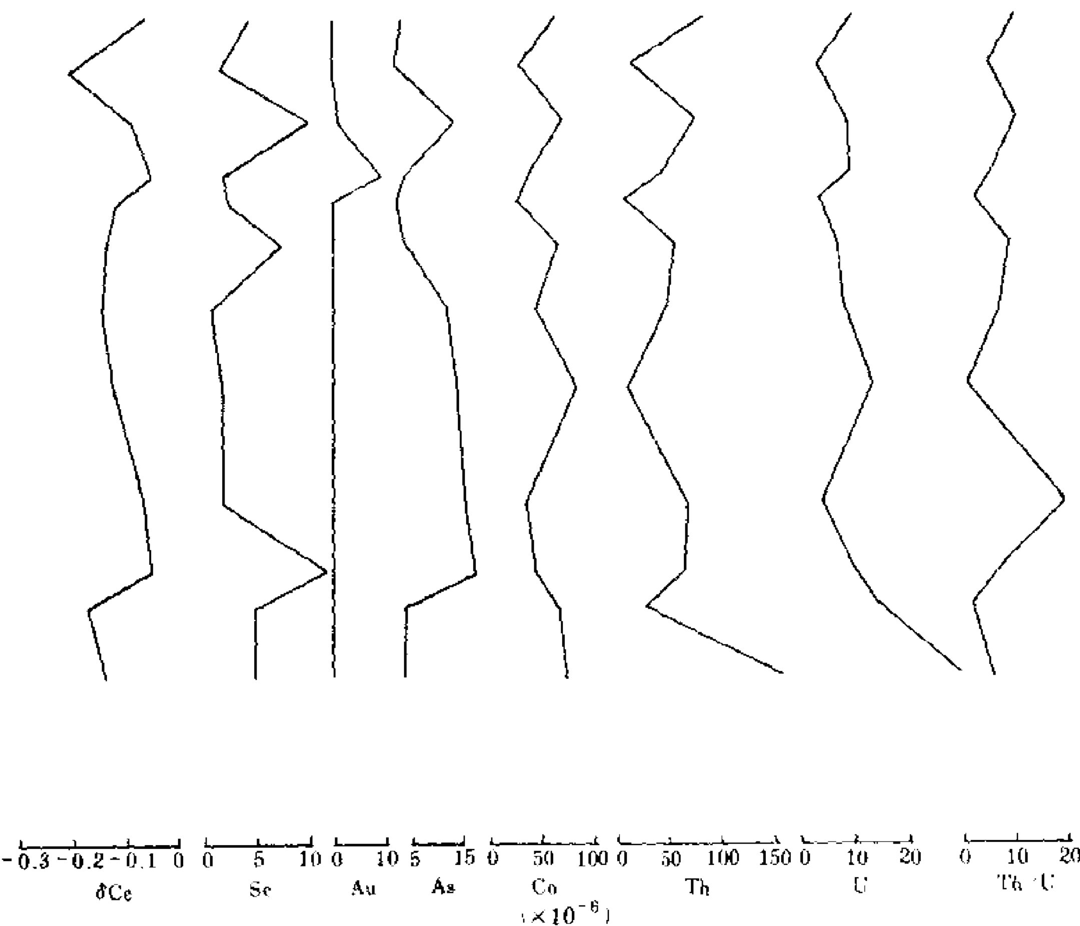



图 4.19 无铰纲腕足类生物成因磷灰石铈异常、微量元素含量沿太阳岔寒武系—奥陶系剖面垂直变化

（赵振华等，1989）

1. 灰岩；2. 钙质砾岩；3. 生物泥晶灰岩；4. 泥灰岩；5. 泥晶灰岩；6. 粘土质粉砂岩；7. 页岩；8. 钙质泥岩；9. 半结核状泥晶灰岩；10. 粉砂质泥岩；11. 叠层石粘结灰岩；12. 粉砂质泥晶灰岩

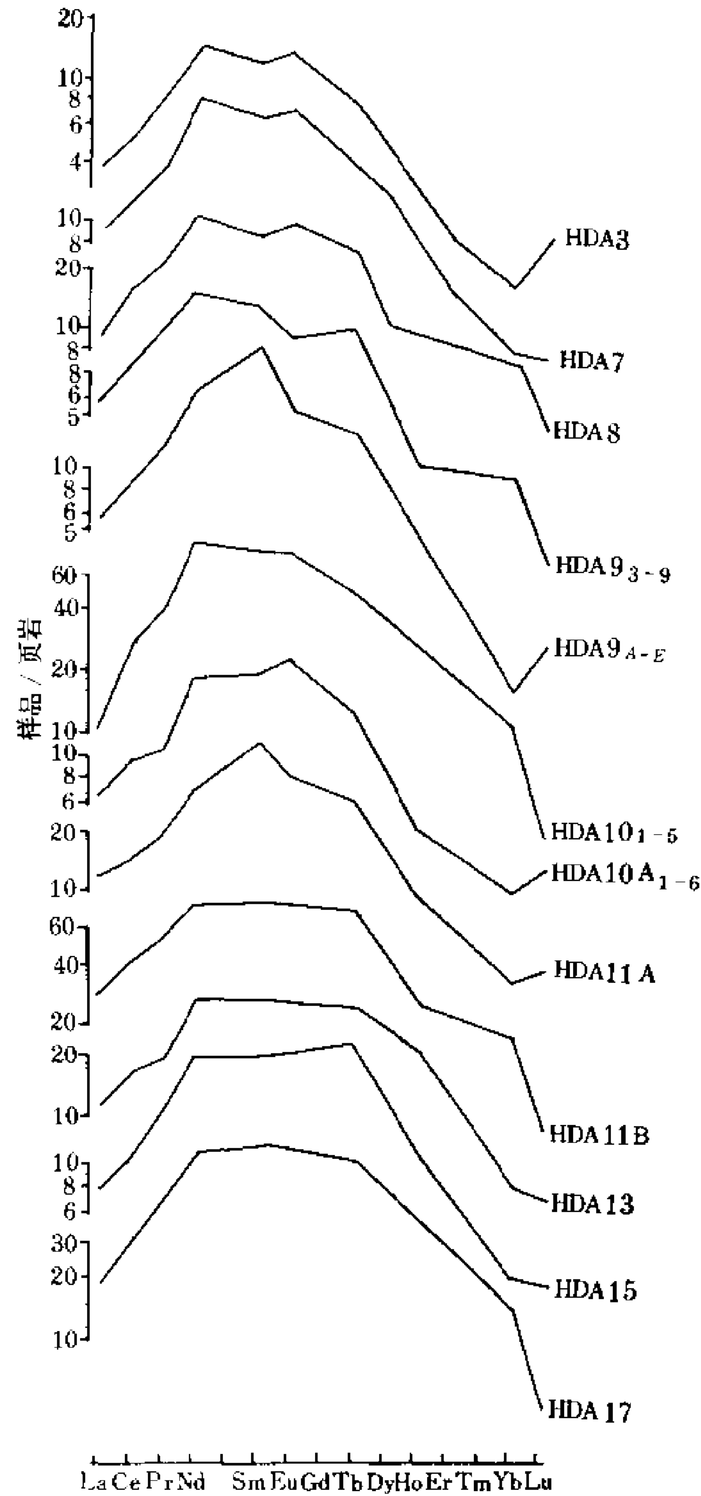


图 4.20 无铰纲腕足类生物成因磷灰石稀土元素分布模式
（赵振华等，1989）
HDA3等为样号

反映了海水环境的变化。铀、钍是地球化学性质很相似的元素对，在还原条件下 Th/U 值增加，而在氧化环境中 Th/U 值降低（讨论详见第三章第四节），因此，Th/U 值的系统变

化可反映环境的氧化还原状况。在剖面下部无铰纲的 Th/U 值由高向低变化，反映了弱氧化环境，向上在叠层石粘结灰岩处 Th/U 值增加，反映了海水的还原环境；在寒武系—奥陶系分界处，Th/U 值增加，反映了环境向还原的变化。这些特征与铈异常变化相一致。

对海洋沉积物中的介形虫和珊瑚等（碳酸盐）微量组分及碳、氧等同位素的研究，为海洋环境的恢复提供了重要参数。例如，珊瑚是重要的海洋生物，它生长速度快，具有与树木类似的年轮，因而其定年可以很准确，分辨率可达一周或数天。而珊瑚中 Sr/Ca、Ba/Ca、Cd/Ca、Pb/Ca、Mn/Ca 等元素对，是海洋气候环境变化的灵敏指标，显示盐度、水均衡、径流、人为输入、营养循环等特征。目前，珊瑚等海洋生物的研究已成为海洋环境变化研究的重要领域之一。

二、地幔化学组成及地球化学演化的微量元素制约

对地幔化学组成及地球化学演化的研究主要基于两方面：一是同位素组成，如 Sr、Nd、Pb 同位素，通过建立它们的同位素体系探索地幔地球化学特征；二是微量元素含量与组合。最常用的是微量元素与同位素的结合。近代地球化学研究的一项重大成果是发现了地幔的不均一性，地幔化学和化学地球动力学均以此为基础。对各种来自地幔的岩浆岩微量元素和同位素组成研究表明，它们之间有明显差异：二辉橄榄岩包体强烈亏损轻稀土元素，洋中脊玄武岩轻稀土元素亏损程度略小些；海岛碱性玄武岩和拉斑玄武岩强烈富集轻稀土元素，大部分微量元素在海岛区比在洋中脊高十到几十倍。在同位素组成上，洋中脊玄武岩 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值最高，如印度洋、大西洋、太平洋海盆为0.51310－0.51323，大陆玄武岩则较低。这些明显差异表明这些玄武岩类不可能是一个均匀的地幔部分熔融的产物，而是来自化学组成不同的地幔源，洋中脊岩石来自亏损大离子元素的源区，而海岛岩石来自未发生大离子亲石元素亏损的正常地幔源区。

从较小范围看，地幔不均一性也是较显著的。在一些洋中脊与热点靠近的地方，火山岩铅、锶同位素组成和 La/Sm 值随其距离而系统变化，近热点区比值高，大洋中脊则发生亏损，例如，冰岛位于洋中脊热点上，其 La/Sm、$^{87}Sr/^{86}Sr$、$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$ 都随距离系统变化。现已发现在大西洋洋中脊轴部和北部（29°－64°N）的玄武岩中，微量元素和同位素组成随纬度而系统变化。用不同的地幔源（地幔柱、低速带）的两组分模型不容易解释这些数据。最新证据表明雷克雅内斯半岛下面至少存在两种独立的地幔源。

在更小范围内也发现了地幔不均一性。沿大西洋中脊（～37°N）、费罗群岛和冰岛的局部地区，在距离为米－千米的拉斑玄武岩中，具有很不相同的不相容元素丰度，同位素组成在一些样品中也不相同。微量元素丰度的差异不能简单地用分离结晶或部分熔融程度的不同解释，一些学者用地幔小范围内的不均匀性解释这种变化。

由上述，地幔不均一性是显著的：在横向上大到几百公里（地体级），小到几公里，甚至几米、几厘米（幔源捕虏体及气液包裹体）；从极端亏损的岩石圈地幔碎片到原始未分异地幔相近的似原始地幔，到交代富集地幔；纵向上地幔也是不均一的，在不均一的岩石圈地幔及不同深度，可能存在亏损程度不等的软流圈地幔和地幔柱。

富集地幔存在的重要标志之一是轻稀土富集，这种富集结果产生了钐 钕的分馏，即地幔交代作用通常导致 Sm/Nd 值下降。这两个元素化学性质相似，并都浓集于单斜辉石

和角闪石，都是非挥发性的，这就决定了^{147}Sm-^{143}Nd同位素体系对确定地幔交代作用的年代很有用。一些含金云母的被交代橄榄岩具有很高的Rb/Sr值，而许多其他被交代的橄榄岩却具有相当低的Rb/Sr值。被交代包体的锶和钕的结果可分成两组：碱性玄武岩中被交代包体一般具有低$^{87}Sr/^{86}Sr$和高的$^{143}Nd/^{144}Nd$值，而金伯利岩中被交代石榴石橄榄岩则具有高$^{87}Sr/^{86}Sr$和低$^{143}Nd/^{144}Nd$值。碱性玄武岩中包体与球粒陨石相比具有较高的$^{143}Nd/^{144}Nd$和较低的Sm/Nd值。这些特征表明体系中轻稀土富集时间很短，通过包裹体中$^{143}Nd/^{144}Nd$随时间演化与地幔演化的关系可确定Sm/Nd值降低事件（即交代作用）的年龄上限，这些模型表明交代作用是近期发生的。相反，南非金伯利岩中石榴石橄榄岩一般具有低$^{143}Nd/^{144}Nd$和高$^{87}Sr/^{86}Sr$值，如果以封闭体系存在，则交代作用是很古老的，大于1×10^9a。在南非，这种富集储集库源已存在了$1\times10^9-1.4\times10^9a$。这种特点表明古老大陆岩石圈可能存在含有富集不相容元素的区域，即富集不相容元素的被交代地幔储集库可能在稳定的大陆地壳之下已保持了很长时间。

关于地幔交代作用有两种极端模式，一是认为交代作用是一种局部现象，通常与玄武质岩浆作用有关；二是认为交代作用是岩石圈内普遍现象，交代储集库可能相当巨大。因此，在对地壳与地幔之间不相容元素的分馏进行质量平衡计算时必须考虑这一储集库。计算表明，用近于三分之一或二分之一的地幔亏损可以解释地壳不相容元素的丰度。然后若地幔有一相当部分交代并富集了不相容元素，那么将有更多的地幔发生亏损。

孙贤钵（1987）根据已有资料对地幔化学演化提出了三种概念：①地球历史早期通过幔-核分异和相伴的广泛熔融，造成由密度控制的全幔范围内分层而发育了地幔内的化学分层和矿物分层。②板块构造和地壳重循环形成“葡萄干布丁”型地幔，即不同大小和不相容元素富集程度不同的地幔区域，随机地分布在亏损的洋中脊玄武岩型地幔中。③原始均一的地幔岩型物质通过连续的岩浆提取作用和地幔对流作用形成了化学分层地幔。

孙贤钵（1987）认为，如果地幔内发育了由密度控制的矿物分层和化学分层，则可以预料，由于晶体化学的控制，亲石元素Al、Ga、Ti、Zr、Hf、Y、REE、Sc等可分离到不同的层中，结果不再保存这些元素之间的球粒陨石比值。但在“饱满”的超镁铁地幔包体中，这些元素常常具有球粒陨石比值，只有轻稀土元素亏损，而巴布顿型科马提岩的Al_2O_3/TiO_2值（～10）是球粒陨石的一半，亏损重稀土元素$(Lu/Sm)_N\leqslant0.7$。由此，孙贤钵（1987）指出似乎已有的化学和同位素数据，不支持地幔中存在受密度控制的、持久大规模的化学和矿物学分层模式。Hofmann等（1986）提出了一种利用微量元素比值讨论和制约目前地幔成分及其演化条件的新方法，这个方法与已建立的利用同位素和微量元素比值的方法不同。在原有微量元素比值方法中选用的是Zr/Hf、Nb/Ta、Ba/Rb、Cs/Rb、K/U、Y/Ho等。这些比值在所有类型大洋玄武岩中都很均匀，与绝对浓度无关，这就是说在目前地幔中这些比值不仅没有发生分馏，而且还代表了总体硅酸盐地球（与原始地幔成分一致），在所有影响元素浓度的地质作用过程中，这些元素地球化学行为极其相似，以致它们的原始比值仍得以保留，而Hofmann等（1986）选用的比值是Nb/U和Ce/Pb。铌的地球化学行为很像所有大洋玄武岩中不相容性很高的元素，而在从地幔中提取大陆物质过程中铌仅表现出中等不相容性。在太古宙大陆形成过程中铅的行为像一种不相容性高的元素（与铷类似），而在地幔分异过程中又变成不相容性中等的元素（与铈类似），铅可以迁移并储存在大陆壳中，铌存储于洋岛玄武岩中。Nb/U和Ce/Pb值在火成岩中与原始地幔值截然不同。由洋

中脊玄武岩中 Nb/U-Nb 图解(图4.21)可以看出，所有样品的投影构成一水平线，Nb/U 值为47±10，与球粒陨石的 Nb/U 值(30)和大陆壳平均值(9—12)相差较大。Ce/Pb-Ce 图解也类似(图4.22)，Ce/Pb 值为一水平线，平均25，比原始地幔平均值大。这些特点表明在洋中脊和洋岛玄武岩的地幔源中 Nb/U 和 Ce/Pb 值基本相同，但与碳质球粒陨石和原始地幔以及大陆壳中相应比值截然不同。这与上述一般微量元素比值方法恰恰相反，表明目前地幔中存在着均匀的、但非原始比值的微量元素组合。根据这一事实，Hofmann 等(1986)对地幔演化过程提出了一个新的制约条件。Nb/U、Ce/Pb 与地幔值(原始)的不同表明其发生过分异，而比值的相同则表明其受到了均匀化作用。这就是说，地幔的演化过程经历了化学分异和均匀化作用，与这种制约条件相一致的最简单模型涉及下列主要阶段：

1) 亏损：由于不相容元素的迁移，地幔发生化学亏损；

2) 均匀化作用：在第一阶段亏损事件发生过程中或之后，地幔内部再次均匀化；

3) 内部分异作用：在初始亏损和再均匀化作用之后，地幔分异成元素亏损程度较高(洋中脊玄武岩，MORB 源区)和比较富集(洋岛玄武岩，OIB 源区)的两个源区。在这一重新分异过程中 Nb/U 和 Pb/Ce 值不再发生分馏，而保持不变，与地幔绝对富集或亏损量无关。

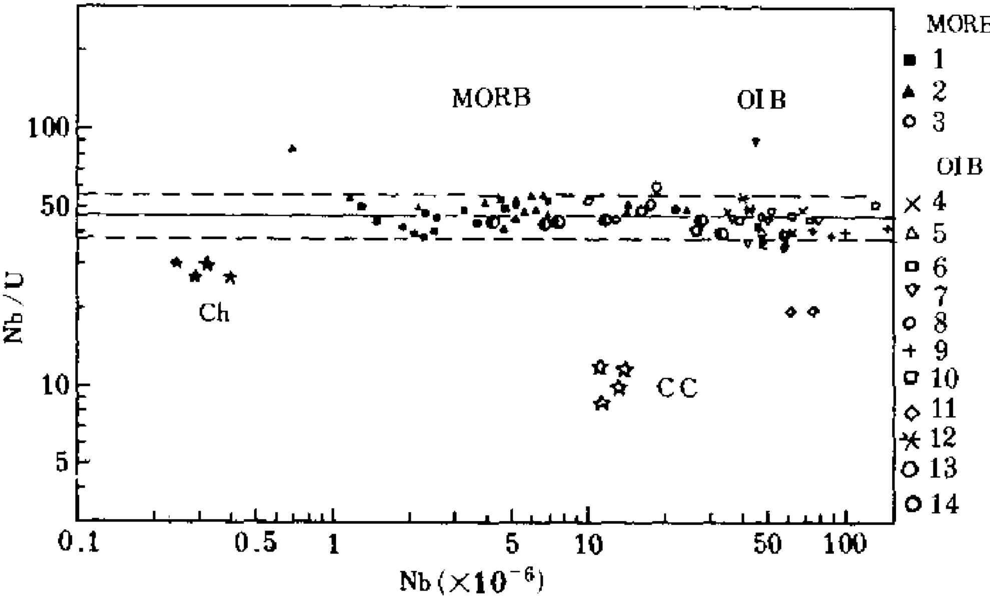


图 4.21 洋中脊玄武岩玻璃(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)的 Nb/U-Nb 图解

Ch. 碳质球粒陨石；CC. 大陆地质；1. 大西洋；2. 太平洋；3. 印度洋；4. 亚速尔；5. 加拉帕戈斯；6. 圣海伦纳；7. 萨摩亚；8. 夏威夷；9. 特里斯坦-达库尼亚；10. 戈夫；11. 社会群岛；12. 科摩罗；13. 留尼旺；14. 麦夸里群岛

阶段1与陆壳形成有关系，其结果就是目前地壳与地幔之间在 Nb/U、Ce/Pb 值上的差异。阶段3与陆壳形成无关。地球中正在进行的最重要分异作用是洋壳的形成，它每年形成约20km³的富集岩并留下约200km³的亏损残余物，板块运动的消减作用将大量亏损型

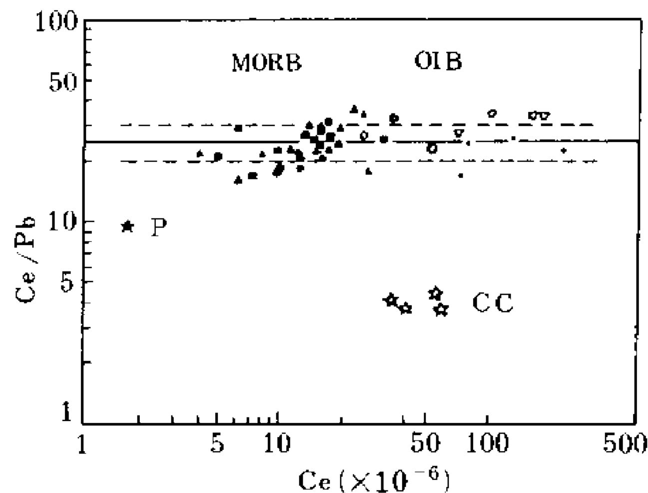


图 4.22 洋中脊玄武岩玻璃(MORB)和洋岛玄武岩(OIB)的 Ce/Pb-Ce 图解
P. 流行地幔;CC. 大陆地壳

和富集型物质带回到地幔中。MORB 和 OIB 的化学同位素资料表明地幔目前并不处于完全均匀化状态,因而双层地幔模式(亏损层和较原始的下伏层)被一些作者相继提出。但 Nb/U 和 Ce/Pb 值表明 OIB 不是来自原始地幔源,而是消减的和储存的洋壳,这与氦同位素资料一致。

在时间上地幔的不均一性可追溯到2.7×10^9a 或更早。其主要依据是对地幔高程度部分熔融(>90%)产物科马提岩的地球化学研究。对芬兰三个绿岩带中科马提岩稀土元素组成的研究表明,它们来自三种不同的上地幔源区:轻稀土元素轻微亏损的;轻稀土元素强烈亏损的;无亏损的(平坦的球粒陨石型)。加拿大和津巴布韦的科马提岩也显示上述特点。Sun(1979)研究了太古宙橄榄质科马提岩和玄武岩,其$(La/Ce)_N$ 值变化范围较大,不均匀性可以和现代大洋火山岩相比。这些特点表明,地幔不均一性至少可出现在晚太古代,并且不均一性是全球性的。在小范围内,地幔不均一性可出现在几百万年前。解广轰等(1992)对我国青藏高原周边地区新生代火山岩研究发现,其岩石类型较复杂,分属钙碱系列和碱性系列(以钾质为主),属轻稀土元素富集型,如新疆康苏拉克火山岩以高度富集轻稀土元素,$(La/Yb)_N$40—60,Rb、Ba、Th、K、U 等大离子亲石元素也高度富集,高出海岛和大陆玄武岩2—8倍,相容元素 Cr、Ni、Co 则相反,低于我国东部新生代火山岩,Nb/U 值(1—10)明显低于海岛及洋中脊玄武岩(47±10)。锶同位素比值较高($^{87}Sr/^{86}Sr$:0.70866—0.70899),钕同位素较低($^{143}Nd/^{144}Nd$:0.512195—0.512308)。藏北、云南腾冲等火山岩也具有类似的特征(腾冲火山岩具铕负异常)。这些特点表明它们均源自较古老且不同程度富集不相容元素的富集地幔,其特点类似于1.8×10^9a 左右的古老的平均上地壳岩石。

1. 原始地幔

对是否存在原始地幔有两种不同的认识:一种认为由于长期的地幔分异(如地壳的增生)地幔很难保持原始组成;另一种观点认为地幔的分异主要发生在上层,其下层仍保留原始组成,即双层地幔模式。上层亏损,下层为原始组分,其主要依据是发现了不少具有与

原始地幔成分相近的火山岩(大陆溢流玄武岩或幔源岩包体,西伯利亚、哥伦比亚河),如在我国东北地区发现与原始地幔岩锶、钕、铅同位素组成相近的火山岩(拉斑玄武岩及橄榄岩包体),在福建明溪发现的石榴石二辉橄榄岩的稀土元素组成为饱满型 $\sum$ REE 11.08×10^{-6},$(La/Yb)_N 1.57$。近年来,渗透性强、易逸失且具化学惰性的氦同位素组成 $^3He/^4He$ 值研究支持了原始地幔的存在,因为任何地幔分异机制,均涉及热扰动,原始成因 ^3He 同位素记号的检出应是原始地幔的灵敏判据。

2. 地幔交代作用与富集地幔

近年来,对某些幔源火成岩或地幔岩包体,如尖晶石二辉橄榄岩和石榴石二辉橄榄岩包体的分析揭示,它们明显富含大离子亲石元素或不相容元素,诸如 K、Rb、Sr、Ba、LREE、Ti、Nb、Zr、P、U、Th 等元素,显著高于原始地幔或球粒陨石,岩石中不相容元素与主元素含量不相"匹配",不能根据主元素丰度推测微量元素丰度[相容微量元素是岩石 Mg/(Mg+Fe)的函数]。此外,锶、钕同位素组成也发生变化(明显比原始地幔降低或升高),具长周期亏损特征的锶-钕-铅同位素体系,与包括其母体、子体元素在内的不相容元素高度富集的情况之间明显不一致。同时,还发现了与地幔主矿物处于平衡的含水矿物——角闪石、金云母,后者是幔源条件下交代作用存在的证据。拥有这些特点的岩石不能由具有原始地幔或球粒陨石丰度的源岩熔融所形成,因为根据其不相容微量元素的高含量,由部分熔融公式(2.19)可知,必须非常低程度的部分熔融才有可能,而实验表明,如果部分熔融程度小于2%时,所产生的熔体很难从矿物中析出并聚集,这是由表面张力所决定的,这点可形象地用于毛巾中放入少量水后,又欲把水从毛巾中"拧"出来是几乎不可能的来比拟,因此,上述事实表明存在一种特殊的富集地幔。钐-钕、铷-锶同位素组成表明,地幔不相容元素的富集作用是大陆地幔所特有的。对南印度洋凯尔盖朗岛火成岩的钐-钕和铷-锶同位素测定结果 $\varepsilon_{Sr}>0$,$\varepsilon_{Nd}<0$,落在锶-钕体系的富集象限,而这些样品公认为产在亏损地幔源区,因此,这些火成岩无疑来自一种富集地幔岩浆库,它位于亏损的海洋地幔岩浆库下面,通过地幔柱上升到地表。

对我国某些富碱侵入岩(碱性岩、碱性花岗岩)和超大型矿床的研究表明,它们的源区为富集地幔(赵振华,1993,1994),如辽宁赛马碱性岩,其稀土元素总含量 $600\times10^{-6}-3300\times10^{-6}$(其中 La $110\times10^{-6}-740\times10^{-6}$,Ce $250\times10^{-6}-1500\times10^{-6}$)。根据部分熔融模式,在总分配系数 D 为0的极端条件下,极低的部分熔融程度(如 $F=0.01-0.005$),所形成的熔体中微量元素浓度为 $Ce=140\times10^{-6}-280\times10^{-6}$,即使在这种极限条件下,也未能达到岩体中所测定的相容元素浓度。经模式计算,其源区地幔轻稀土元素浓度应为球粒陨石的8倍,重稀土元素为5倍。与此类似,对某些与幔源有关的超大型矿床的研究发现,与矿床形成有关的岩浆岩体或成矿流体中,成矿元素或相关微量元素的富集也难以用普通地幔的部分熔融或分离结晶模型解释,例如,内蒙古扎鲁特旗超大型稀土-铍、锆矿床;白云鄂博超大型稀土-铁-铌矿床;新疆尉犁超大型蛭石矿床等,均具有异常高含量的微量元素和特殊的碳、氧、锶、钕等同位素组成。以扎鲁特旗超大型矿床为例,该矿床赋矿岩体的钠闪石花岗岩样品中,铷含量 $450\times10^{-6}-1366\times10^{-6}$,铌含量 $270\times10^{-6}-1876\times10^{-6}$,钽含量 $15\times10^{-6}-134\times10^{-6}$,锆含量 $3448\times10^{-6}-15000\times10^{-6}$,铍含量 $23\times10^{-5}-580\times10^{-6}$,$\sum$ REE $465\times10^{-6}-3940\times10^{-6}$,并强烈富集重稀土元素,$(La/Yb)_N$ 为

1.4－8.9。其同位素组成也很特殊，$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值为0.698，$^{143}Nd/^{144}Nd$ 值范围0.512706－0.512761[$\varepsilon_{Nd}(T)$为＋1.9－＋2.05]。这些地球化学特征显示该矿床的形成与富集地幔有关。白云鄂博超大型稀土-铌矿床也有类似特征，其稀土元素含量(氧化物)非常高($3600\times10^{-6}-90000\times10^{-6}$)，且强烈富轻稀土元素(LREE/HREE 为17－62)，Sm/Nd 值异常低(0.066－0.168，平均0.08974)，明显低于地壳平均值0.12，稀土矿物的钕、锶同位素组成证明稀土源区自中元古代以后，经历了1.2×10^9a 演化，并具富集地幔特征[I_N＝0.511252－0.511278，1.85×10^9a 时为 $\varepsilon_{Nd}(T)$＝1.3－2.4，4×10^6a 时 $\varepsilon_{Nd}(T)$＝－15.9－－16.9]，稀土氟碳酸盐和伴生硫化物的碳、氧、硫同位素组成直接证明稀土成矿溶液并非传统概念上的地壳热液，而是富含 CO_2的地幔流体，与地幔流体的交代作用有关(曹荣龙，1993，$\delta^{13}C$ 为－4.83‰，$\delta^{18}O$ 为＋10.46‰，$\delta^{34}S$ 为－0.73‰)。新疆尉犁超大型蛭石矿中金云母$^{87}Sr/^{86}Sr$＝0.706，$\delta^{18}O$＝6.42‰－6.85‰，方解石的 $\delta^{13}C$＝－3.51‰－－3.65‰，表明在其形成过程中地幔交代流体的活动与深源碳酸盐熔体活动紧密伴随。澳大利亚布罗肯希尔超大型铅锌矿床形成与裂谷构造有关，并具有地幔交代作用，主要特点是富含大离子亲石元素 U、Th，富轻稀土元素和铕，贫重稀土元素，其喷气岩稀土元素组成特点与太平洋中脊热液流体很相似，而与海水和建造水(贫轻稀土元素、铕、铈，富重稀土元素)明显不同。表4.14、4.15列出了不同类型地幔物质的不相容元素丰度。

表 4.14　不同类型地幔物质的不相容元素丰度(10^{-6})

(Roder et al.，1985)

元素和比值	原始地幔	亏损而又饱满的地幔①	交代地幔②	
Rb	0.48－0.86	0.02－0.31	NUN　0.042－2.83	(8)
			STP　0.079－3.36	(12)
Ba	4.9－7.6	2.3－6.1	NUN　3.8－42	(8)
K	180－252	8.1－140	NUN　80－1070	(8)
			STP　63－970	(11)
La	0.50－0.71	0.051－0.51	NUN　0.28－8.3	(8)
			DW　1.6－4.2	(8)
			VIC　0.88－3.4	(3)
			SC　0.98－1.4	(4)
			STP　0.58－8.1	(10)
Sr	16－23	5.9－228	NUN　12－82	(8)
			STP　8.0－43	(10)
Yb	0.34－0.44	0.32－0.50	NUN　0.037－0.40	(8)
			STP　0.088－1.1	(10)
			DW　0.068－0.19	(8)
			VIC　0.024－0.12	(3)
			SC　0.083－0.27	(4)
Rb/Sr	0.030－0.037	0.0034－0.029	NUN　0.0027－0.12	(10)
			STP　0.012－0.16	(7)
			ATQ　0.012－0.064	(5)
Sm/Nd	0.30－0.33	大于球粒陨石	NUN　0.12－0.25	(7)
			STP　0.077－0.31	(7)
			DW　0.084－0.20	(8)

续表 4.14

元素和比值	原始地幔	亏损而又饱满的地幔①	交　代　地　幔②	
$(La/Yb)_N$	1	0.12—0.79	NUN 3.3—29	(8)
			STP 2.4—26	(9)
			DW 5.7—23	(8)
			SC 2.1—7.9	(4)
			VIC 19—25	(3)

注:① 相对于玄武质组分是饱满的,相对于原始地幔是亏损的;② 交代地幔的橄榄岩中丰度范围,括号中为样品数。NUN.阿拉斯加努尼瓦克岛;STP.大西洋赤道上的圣保罗岩;DW.德国德莱泽魏厄尔;VIC.澳大利亚的维多利亚;SC.亚利桑那的圣卡洛斯;ATQ.南也门阿塔克

我国东北广泛分布新生代火山岩,各类成因地幔岩捕虏体常见,火山岩成分中少见钙碱系列岩石,钾质甚至高钾质岩石多见。对区内各类火山岩的锶、铅、钕和氧同位素和微量元素(Sr-Nd-Pb-K/Rb-La/Nb-Sr/Nd-Ba/La-Rb/Nb)等多维变量定量示踪研究(刘北玲等,1988;周新华、朱炳泉,1992),揭示了东北大陆地幔存在PREMA、EMI和LOMU等组分端元,表明东北大陆存在富集地幔EMI,并提出用亏损-原始-富集三重的地幔结构模式解释控制本区各类源区的形成和演化。

3. 地幔的地球化学类型识别和划分

依据微量元素以及微量元素与锶-钕-铅同位素体系的特征,所研究的岩石主要是玄武岩和地幔岩包体。常选择的微量元素主要是非活动性的铌、锆、钇,它们在地幔-玄武质熔浆间的总分配系数近于1,又由于它们的不活动性,不受交代、蚀变或风化作用的影响,因而可基本上代表源区地幔的成分,用微量元素划分地幔类型一般是三类:亏损型、富集型、过渡型。可由玄武岩的Nb-Zr、Y-Zr、Zr/Nb-Zr/Y-Y/Nb、Zr/Y-Zr/Nb等划分地幔类型,如图4.23、表4.15。

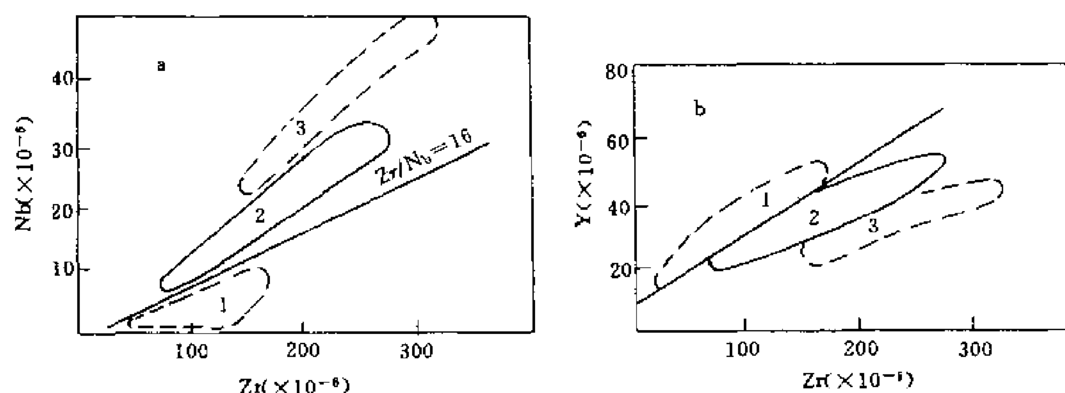


图 4.23　由玄武质岩石 Nb、Zr、Y 丰度划分地幔类型
(Le Roex et al., 1983, 1989)
1. 亏损地幔;2. 过渡型地幔;3. 富集型地幔;直线为原始地幔

表 4.15 用铌标准化作图的地幔类型判别

曲线排列方式		曲线倾斜方式	
近平行	放射状		
曲线分布范围小	曲线分布范围大	正斜率倾斜	负斜率倾斜
地幔均一	地幔不均一	亏损地幔	富集地幔

用微量元素判别地幔类型的方法是以铌为标准(Nb=0.62×10^{-6})进行标准化作图，选择 Nb、La、Ce、P、Zr、Ti、Y 等七个微量元素，其中铌的分配系数最小，是地幔不均一性的指标(Myers et al.,1989)，其作图方法是将岩石和原始地幔各自用铌标准化，然后求两者比值，其判别标准如表4.16。Breikopf(1989)在研究纳米比亚的变质玄武岩时，利用铌标准化作图研究了该区地幔特征，该区 Swakop 组下段大陆拉斑玄武岩，其铌标准化作图为负斜率，表明来自均一的富集地幔(图4.24a)，其上段(图4.24b,c)玄武岩为正向斜率并呈发散状放射线，表明它们形成于亏损地幔。赵振华等(1994)用上述比值研究了湘南燕山期玄武岩，它们形成负斜率、近平行分布曲线，表明本区地幔受到交代富集。

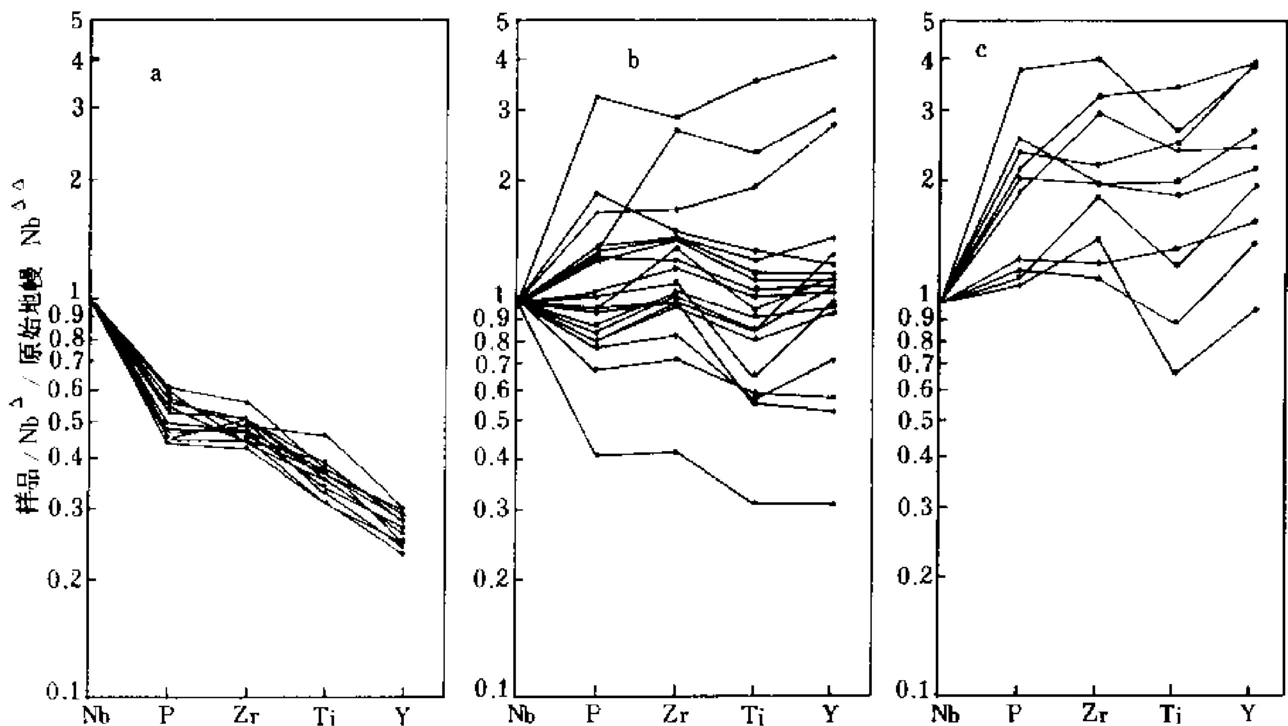


图 4.24 纳米比亚 Swakop 组裂谷玄武岩微量元素组成的铌标准化图

(Breikopf, 1989)

a. Swakop 组下段；b. Swakop 组上段西部；c. Swakop 组上段东部；△. 样品 Nb；△△. 原始地幔 Nb

目前，锶-钕-铅同位素体系的建立，对地幔类型的划分更为精细。已识别出几种类型的地幔端元：流行地幔(PREMA，南大陆)；似原始地幔(北半球)；Dupal 型(EM Ⅰ)富集地幔(南半球)；高 μ 地幔(南大洋)；MORB Ⅰ型(太平洋)；MORB Ⅱ型(印度洋)；EM Ⅰ型富集地幔(北大陆)；贫 Th-Pb 地幔(北太平洋陆块与北太平洋)等八种。

表 4.16 海岛玄武岩不同类型地幔端元和主要化学储源的不相容元素比值

地幔端元	Zr/Nb	La/Nb	Ba/Nb	Ba/Th	Rb/Nb	K/Nb	Th/Nb	Th/La	Ba/La
PM	14.8	0.94	9.0	77	0.91	323	0.117	0.125	9.6
N-MORB	30	1.07	4.3	60	0.36	296	0.071	0.067	4.0
CC	16.2	2.2	54	124	4.7	1341	0.44	0.204	25
HIMU OIB									
SH(32)	4.5	0.69	5.9	77	0.38	179	0.078	0.112	8.7
	4.3—5.1	0.66—0.75	5.0—6.3	61—85	0.36—0.43	171—185	0.071—0.085	0.106—0.118	8.2-9.3
芒艾亚岛(2)	3.8	0.77	6.5	64	0.38	166	0.101	0.131	8.4
	3.8	0.77	6.0—6.9	60—68	0.38	156—175	0.100—0.101	0.131	7.9—8.9
土布艾岛(8)	3.2	0.72	4.9	49	0.35	77	0.093	0.133	6.9
	2.7-3.7	0.65-0.77	4.7-5.2	39-58	0.30-0.41	66-124	0.083-0.123	0.128-0.164	6.2-7.4
鲁鲁土岛(4)	5.0	0.77	5.3	63	0.38	125	0.083	0.107	6.8
	4.6-5.5	0.73-0.82	5.0-5.6	59-66	0.35-0.41	113-134	0.081-0.085	0.99-0.113	6.4-7.3
赖瓦瓦埃岛(3)	4.2	0.66	5.4	68	0.38	174	0.080	0.121	8.3
EMI OIB	3.4-4.9	0.64-0.67	5.2-5.7	63-74	0.36-0.39	117-187	0.076-0.082	0.119-0.123	7.8-8.8
Hole525A	11.5	1.19	17.8			213			14.9
(3)	10.3-13.1	1.01-1.32	15.5-22.1			194-232			12.6-16.7
沃尔维斯 Hole527	8.4	0.92	14.0			267			15.1
海岭(3)	6.1-10.7	0.86-0.97	12.3-15.6			207-302			14.3-16.5
Hole528	6.1	0.87	14.7			373			16.9
(4)	4.7-7.5	0.83-0.92	12.8-17.5			335-402			15.0-19.1
戈夫岛(15)	6.8	0.97	16.1	154	0.99	432	0.105	0.110	16.6
	5.2-8.1	0.82-1.28	13.1-23.4	132-204	0.75-1.23	357-523	0.094-0.126	0.089-0.122	14.4-19.1
特里斯坦-达库尼亚岛	4.2	0.86	11.4	103	0.88	307	0.108	0.128	13.2
(19)	3.5-5.7	0.78-0.95	9.1-12.9	80-126	0.69-1.00	232-234	0.095-0.127	0.110-0.147	11.3-15.7
凯尔盖朗岛(4)	5.3	1.14	14.4	126	1.17	355	0.122	0.107	13.5
	5.0-5.5	1.02-1.21	12.0-16.0	113-134	0.97-1.41	339-380	0.111-0.130	0.105-0.109	12.2-14.6
EM Ⅱ OIB									
图图伊拉岛、萨摩亚群岛(3)	7.3	0.89	7.3	67	0.59	248	0.111	0.126	8.3
	6.9-7.8	0.79-0.97	6.4-7.9	57-75	0.58-0.85	203-302	0.105-0.115	0.108-0.142	8.1-8.6
乌波卢岛、萨摩亚群岛(2)	4.5	1.09	11.0	84	0.76	254	0.133	0.122	10.4
	4.4-4.6	0.99-1.19	8.8-13.3	63-105	0.65-0.87	227-280	0.127-0.139	0.116-0.128	7.3-13.5
塔哈岛、社会群岛(2)	6.5	0.97	10.9	71	0.85	378	0.157	0.163	11.3
	5.4-7.5	0.92-1.02	10.5-11.3	63-78	0.84-0.85	378	0.145-0.168	0.143-0.183	11.1-11.4

PM. 原始地幔；N-MORB. N 型洋中脊玄武岩；CC. 大陆壳；SH. 圣海伦斯

三、壳-幔相互作用的微量元素依据

早太古代至近代的镁铁质-超镁铁质火山岩的化学成分和同位素组成，可用于估计可能与核幔分异和其后地幔熔融有关的地幔过程。研究发现。来源于饱满地幔的岩浆和团块中的难熔元素 Al、Ca、Ti、Zr、Hf 等之间具有与球粒陨石相近的比值和恒定的 TiO_2/P_2O_5 值（10±1），因此，"整个地球具有与球粒陨石相当的成分"已普遍被接受，但是地核、地幔（上、下）、地壳之间微量元素的组成明显不同，地壳明显富稀土元素（特别是轻稀土元素）；而地幔稀土元素含量低，相对富重稀土元素，这种差异是地球形成过程中曾发生分异的结果。Masuda 等（1966）认为，地球形成过程中曾发生完全熔融，在分异过程中稀土元素按各自不同的分配系数在固液相之间发生再分配，形成固体型（重稀土元素相对富集）和液体型（轻稀土元素相对富集）稀土元素分布模式。地壳及许多火成岩、沉积岩相当于液体型模式，而地幔则相当于固体型。很明显，从微量元素组成看，地壳与地幔恰成互补关系。铷-锶和钐-钕同位素资料表明，现代上地幔 ε_{Nd} 为+12，估计大陆地壳 ε_{Nd} 平均值为−15，而整个地球与球粒陨石相当（球粒陨石均一储源 ε_{Nd} 为0）。对地球太古宙岩石的研究表明，Sm/Nd 值为0.31、0.325，$^{143}Nd/^{144}Nd$（4.5Ga 或4.6Ga）初始值分别为0.50682、0.50663、ε_{Nd} 为0，而大量年青岩石的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 值为0.5133−0.51113。根据上述微量元素组合和同位素组成特点，可以将地球的演化分为两阶段：第一阶段为与球粒陨石类似的均一储源；第二阶段为形成稳定的大陆地壳和亏损的洋中脊地幔。对于大陆壳和亏损地幔的形成提出了不同的模型：

1）新的大陆壳是由未亏损的或原始地幔的平衡部分熔融形成，留下亏损地幔残留体。除了产生新地壳外，三者（地壳、原始地幔、亏损地幔）储源之间没有后继的相互反应，并且随时间推移，未亏损地幔逐渐消耗，而地壳和亏损地幔的质量增加。

2）地壳从一种地幔中分出，每一次地壳形成事件之后，这种地幔再次变得均一，由此形成的地壳量越大，整个储源亏损就越严重。

大陆地壳和亏损地幔在地球历史相对晚期才达到稳定而明显的同位素差异，由模式年龄计算得出，大陆地壳的 T_{CHUR}^{Nd} 为1.7×10^9a，亏损地幔的 T_{CHUR}^{Nd} 为1.8×10^9a。陆壳中亲石元素的丰度只要30%−50%亏损地幔提供就够了。由钐-钕同位素资料计算发现，不是整个地幔都与新地壳的形成有关，要使有较大 ε_{Nd} 负值（−15）的大陆地壳与正 ε_{Nd} 值（+12）的上地幔达到平衡（$\varepsilon_{Nd}=0$），可根据大陆地壳的质量（约2×10^{25}g）、地壳钕丰度比现代上地幔高50−60倍，计算得出与地壳平衡的地幔质量约为100×10^{25}g，相当的地球厚度为600−700km，约为整个地幔质量的四分之一。这与根据地球物理资料所给出的上地幔层是一致的。由此可以认为只是上地幔参与地壳形成过程，下地幔不相容元素的亏损程度明显小于洋中脊玄武岩（MORB）源区。

壳-幔相互作用或物质交换还可以从幔源岩石中的地球化学特点得到证明，近年来已相继在幔源岩石中发现铈的负异常。根据稀土元素地球化学性质，在岩浆过程中难以产生铈的负异常。实验表明，由于下述过程 Ce^{4+} 不可能形成：



$$Ce^{4+}+Fe^{2+}=Fe^{3+}+Ce^{3+}\cdots \qquad (4.6)$$

在岩浆中 Fe^{2+} 含量高，因此 Ce^{4+} 在岩浆条件下不可能存在。Neal 等(1989)在所罗门群岛的地幔捕虏体——橄榄岩中发现铈的负异常，由于地幔本身是不存在铈的亏损的，这种铈的亏损只能来自地壳。它表明在地幔演化过程中，地壳物质通过俯冲带的循环作用进入到地幔中。即在地幔中加入了亏损铈的地壳物质——受海水蚀变的洋底玄武岩、洋底沉积物及少量流体(由俯冲到地幔中的地体脱水产生)，这些地壳物质都不同程度地亏损铈。Neal 等(1989)用三种物质源的混合解释岩石中铈亏损的形成，这三种组分是：海水蚀变的玄武岩(SMAB)；深海沉积物和地幔橄榄岩(PAN)。海水蚀变的玄武岩是很重要的俯冲消减物质，常具有一定程度的铈亏损，如大西洋中脊的蚀变玄武岩 Ce/Ce* ＝0.38；深海沉积物的铈亏损明显。用东太平洋隆起的沉积物 A－29(Ce/Ce* ＝0.27)以及太平洋自生沉积物的加权平均 PAWMS(包括95％的纤化石海泥，5％的含铁粘土)作为海底沉积物代表。他们用两种不同模型进行模拟，均取得了与实测值相同的稀土元素组成。模型 A 为3％的海水蚀变玄武岩和3％的太平洋自生沉积物加入到地幔中，地幔橄榄岩占94％，三者混合可形成上述实测地幔岩(图4.25)。模型 B 则为5％的海水蚀变玄武岩，2％东太平洋隆起沉积物，地幔橄榄岩占93％。

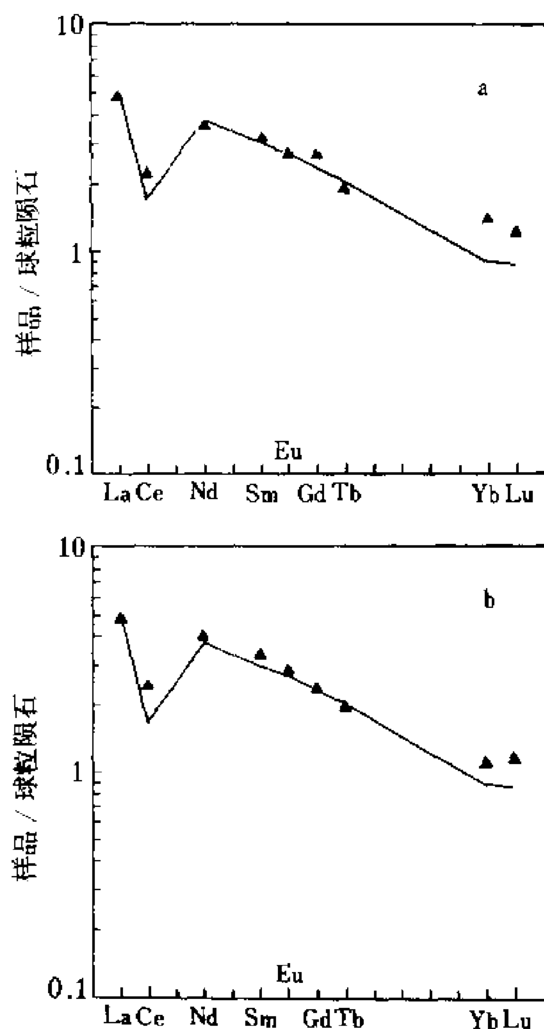


图 4.25 由不同模型计算的地壳物质加入地幔后的稀土元素组成

(Neal et al.，1989)

上述资料表明壳幔之间的物质交换是明显的，在俯冲带循环的地壳物质对地幔的演化起着重要作用。

壳幔物质相互作用集中出现于会聚板块边缘，例如，有关海洋沉积物是否进入岛弧岩浆发生再循环，目前有铍同位素组成及铍、硼元素浓度测定提供这方面的证据。利用^{10}Be浓度在海洋沉积物与幔源岩浆岩之间的差别，测定岛弧熔岩的铍同位素组成，就可以追踪深海沉积物在会聚板块边缘的俯冲及以后进入岛弧岩浆的历史。这是基于^{10}Be在最上部的海洋沉积物中浓度最高，平均约为5×10^{9}原子/克，海洋沉积物中$^{10}Be/^{9}Be$值高，平均为5×10^{-8}。相反，产于洋中脊、岛弧和活动大陆断裂的幔源岩浆岩^{10}Be浓度低于1×10^{5}原子/克，$^{10}Be/^{9}Be<5\times10^{-11}$。岛弧岩浆岩$^{10}Be$为$1\times10^{6}-2.4\times10^{7}$原子/克，$^{10}Be/^{9}Be$值高($1\times10^{-11}-8\times10^{-10}$)。这表明有年轻沉积物加入，但对于年龄大于5－6倍^{10}Be半衰期(1.5Ma)的较老沉积物则检验不出。与铍类似，硼也强烈富集于海洋沉积物中，其浓度为$5\times10^{-5}-1.5\times10^{-4}$，海水中为$4.6\times10^{-6}$，均明显高于洋中脊和岛弧玄武岩($1\times10^{-6}-3\times10^{-6}$)。当发生蚀变时，洋壳玄武岩硼浓度增加，可达$1\times10^{-5}-3\times10^{-4}$。$^{9}Be$浓度变化小，在洋中脊、海岛和岛弧玄武岩及海洋沉积物、大陆地壳中浓度为$0.3\times10^{-6}-1.5\times10^{-6}$。据此，综合$^{10}Be$、B、$^{9}Be$组成，可研究俯冲带的地质过程，例如，火山物质均直接来自地幔，则在$^{10}Be/Be$-B/Be图解中(图4.26)位于左下方框区，即低^{10}Be和低B浓度，而左上方是部分火山岩加入海洋沉积物，是俯冲带典型特征，右下方则是高硼区，为洋壳加海水。

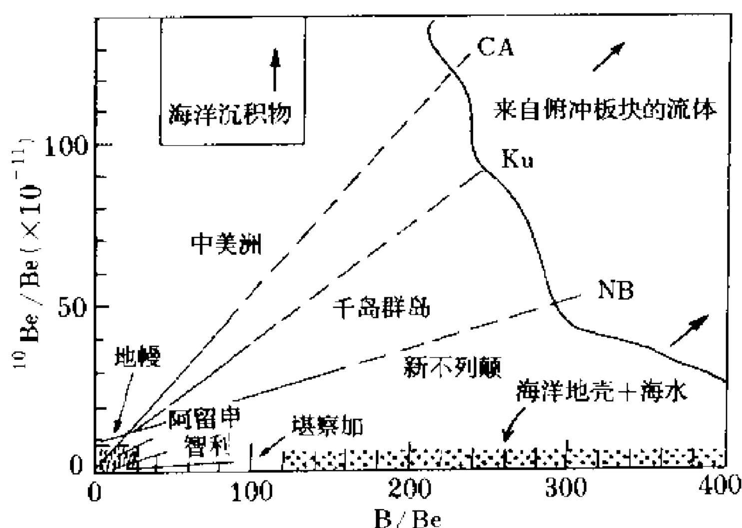


图4.26　不同地区火山岩的$^{10}Be/Be$与B/Be值的关系

第五节　地质历史中灾变事件的微量元素地球化学依据

80年代以来，在地质历史中已几乎被人遗忘的灾变论，在围绕白垩纪末期大量陆生恐龙和海洋浮游生物(有孔虫等)灭绝原因的讨论中又重新提出来，被称为新灾变论。由于它是基于大量地球化学(微量元素、同位素)资料而引起地学界普遍关注。

1980年，诺贝尔奖金获得者美国科学家 Alvarez 领导的小组在意大利亚平宁山脉的古比奥(Gubbio)镇附近的白垩纪－第三纪界线的海相地层内约2cm 厚的粘土层中，发现铱(Ir)含量很高，达到9.1×10^{-9}(测定粘土层中$2N$ HNO_3不溶残余物)。这层粘土层的下面是含典型晚白垩世微体浮游生物(有孔虫)化石的白色石灰岩层，上面是含第三纪化石(抱球虫)的淡灰红色石灰岩层。粘土层的铱含量比上、下石灰岩层高30倍，与某些球粒陨石的铱含量相近。在丹麦、新西兰的白垩纪－第三纪界线粘土层中也发现类似结果，铱含量比富集值高20－160倍。Alvarez 等(1982)排除了铱的这种富集是由某种化学作用产生的可能，因为在这层粘土层上下的粘土层中都没有发现沉积速率发生突然改变的证据。因此，这种异常高含量的铱只能来自球外物质。根据对陨石的分析，铱含量相当于地球的1000倍，Alvarez 等(1982)推测是一个直径约10±4km 的小行星坠落到地球表面而造成的，这种冲击发生在6.5×10^7a 前。陨星的冲击掀起大量尘埃，将阳光遮蔽数月甚至数年，破坏了生物赖以生存的环境(光合作用、食物链)，约在$5\times10^1-1\times10^4$a 期间内恐龙和有孔虫等大量灭绝。根据这种推断，应有5×10^{11}t 球外物质降落在地球表面，这样，在全世界各地的海相和陆相白垩纪－第三纪界线地层中都应有铱丰度异常。在 Alvarez 等(1982)的结果发表不到三年时间，已在全世界16个地区30多个海相和两个陆相地层中相继发现了铱异常，目前已近50处，我国西藏的海相白垩纪－第三纪地层中也报道了铱异常的存在。图4.27是全球 K-T 界线铱异常含量及分布图。

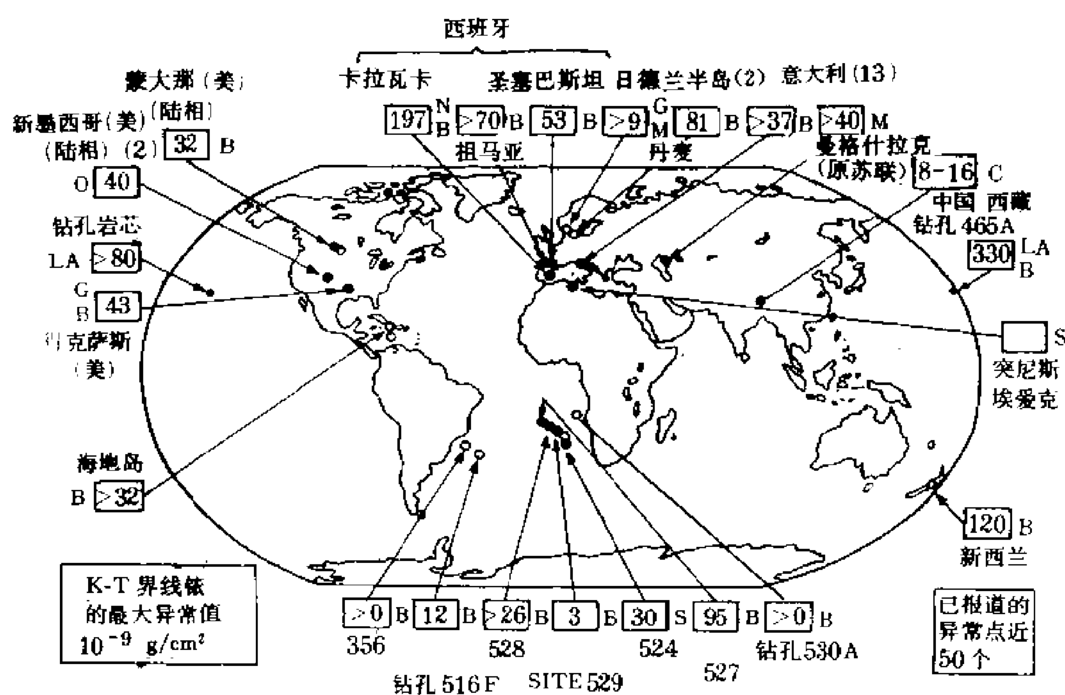


图 4.27 全球 K-T 界线铱异常含量及分布
(Alvarez et al.,1982，欧阳自远，1988修改)

陆相 K-T 界线地层中铱富集是球外物质冲击作用的有力证据，因为它不存在可能在海洋中发生物理或化学过程造成铱的次生富集。美国科罗拉多和新墨西哥陆相 K-T 界线地层中铱含量达5.6×10^{-9}，在整个剖面中 Pt/Ir 值与作为地球初始物质代表的 C1型碳质

球粒陨石一致。

Re/Os 值也提供了球外物质来源的依据，地壳的 $^{187}Os/^{186}Os$ 比陨石高得多，白垩纪一第三纪界线粘土层的 $^{187}Os/^{186}Os$ 值很低(1.654±0.004,1.29±0.04)，太平洋的锰结核则高得多(8.38±0.19,5.95±0.18)。此外，Ir/Au 值也用于区分球外与地壳物质，这是基于球外物质金含量高，而金的高温挥发比铱严重，地壳物质 Ir/Au 值低，为0.02，而球外物质 Ir/Au 值高，为3.3。

除了典型的或部分为陨石来源的元素，如 Ir、Ni、Cr、Fe、Co 外，在白垩纪一第三纪界线粘土层中还有三种非陨石来源的元素 As、Sb、Zn 也有明显富集，其含量超过白垩纪背景值10—100倍(表4.17)，它们与铱的比值 As/Ir、Sb/Ir、Zn/Ir 保持在100左右。Gilmour 等(1989)认为没有一种源可以造成这种富集。火山喷气中的微量元素模式不能与 K-T 粘土层相比，这些元素与铱比值不到1－2个数量级；地球表面的岩石也达不到足够的浓度要求；海水中锌含量太低，但由于冲击作用受到蒸发而增加。因此这几种元素的富集是白垩纪末期撞击事件所形成的溅射物和发生全球大火产生的烟灰(碳)，在平流层聚集后一起落入海洋中，把海洋中的生物清除，在厌氧条件下沉淀出异常富集的砷、锑、锌。这里有意义的测定结果是，如果将在白垩纪一第三纪界线(KTB)富集的五种组分 Ir、As、Sb、Zn 和 C 与它们在水圈和生物圈的丰度相比较(KTB/全球)，很明显，比值集中在1左右。根据灾变假说，冲击作用所产生的溅落物不仅包括了世界海洋中的砷、锑、锌，而且也包括了海洋生物和陆地生物的生物量(以烟灰形式)，白垩纪一第三纪界线上的生物量大约相当于一个世代的陆地与海洋生物量。这些事实表明白垩纪一第三纪界线事件发生在不到一年的短暂时间内。而渐变论以及火山喷发假说难以解释 K-T 界线上的元素富集。

由于铱易与氟反应而具有挥发性，可在火山喷气中富集，近几年有人提出了火山爆发造成恐龙等生物灭绝的新认识，认为陨星冲击不可能造成铱在地球表面均匀分布。美国马里兰大学的科学家1983年发现基拉韦厄火山物质铱含量比普通火山岩高1.7万倍，认为铱的富集可能来自地幔，只要有几次这种类型的火山喷发，就可以达到地壳岩石中铱含量。Koeberl(1989)在南极兰冰区(blue ice)的尘埃中发现铱含量高达 7.5×10^{-9}，铱含量与 Se 呈正相关，As、Sb 也明显富集。这些尘埃颗粒很细，表明铱可能是由蒸汽中凝聚而达到富集，Koeberl(1989)认为这可能是火山喷发而造成的，南极冷和干燥的环境可以使火山喷发物质保存下来，而在地球其他地区则难以保存。因此，白垩纪一第三纪界线粘土中铱的富集不一定是由宇宙物体的冲击造成。原苏联列宁格勒的科学家对蒙古恐龙骨骼化石分析，发现氟、硫、钡尤其是稀土元素和放射性元素含量均很高，这些元素含量与火山熔岩和火山喷气中的含量很相似，也认为是火山活动毁灭了恐龙。

除白垩纪一第三纪界线外，近年来在寒武纪一前寒武纪，始新世一渐新世也相继发现了铱等微量元素丰度异常，也提出灾变是这些界线上生物灭绝的原因。因而有关这些全球事件的研究常被称为事件地层学。

然而，尽管科学工作者们从各种不同的角度探讨白垩纪末期恐龙大量灭绝的原因，但 K-T 界线地层中某些微量元素的异常丰度(或同位素组成异常)都是最基本的依据，这充分显示了微量元素在地球演化研究中的重要作用(表4.17)。

赵振华(1991)曾对我国南雄白垩系一第三系盆地的恐龙蛋化石进行过系统的微量元素和碳、氧同位素组成研究，探讨恐龙灭绝原因。研究表明，南雄盆地发现的恐龙蛋壳有六

表 4.17 白垩纪—第三纪界线粘土层富集的微量元素

(Gilmar, 1989)

剖 面 名 称	Ni	Cr	Co	Fe*	Zn	As	Sb	Ir**
古 比 奥 (GB)	177	149	48.3	6.5	166.5	18.5	2.5	9.1
比亚里特 (BZ)	172	136	58.7	3.4	—	7.2	1	12
斯蒂文克林特(SK)	1 370	225	146	6.4	810	82.6	9.4	47.4
卡拉瓦卡 (CV)	946	474	230	4.9	374	256	6	36
祖马亚 (ZY)	66	76	35.4	2	—	17.9	0.9	4
拉顿盆地 (RB)	—	67	9.8	—	—	36	6.3	1.7
约克峡谷 (YC)	—	85	54	2.8	390	—	5	5.6
苏嘎里特 (SG)	50	100	7	8	—	—	—	3.2
伍德塞得克瑞尔 (WC)	207	213	118	4.6	382	186	7.3	54
弗雷本河 (FR)	208	130	197	1.7	541	22.1	4.1	21
DSDP 465A (DS)	461	146	77	3	318	33.8	7.3	15.6
地 壳	75	100	25	5.0	70	1.8	0.2	0.2
地 幔	1 610	1 969	91	6.2	63	0.1	0.03	3.4
基拉韦厄	2	2	—	0.007	4.5	8	0.03	6.4
C1型碳质球粒陨石	11 000	2 650	509	18.5	308	1.9	0.16	473

*.%；**.10^{-9}；其余为10^{-6}。

个属12种，用等离子体光谱和原子吸收光谱对恐龙蛋壳化石进行了 Sr、V、Cr、Cu、Ni、Co、Zn、Pb、Na、K、Mn、Fe、Mg 等13种微量元素分析(表4.18)，其常量元素主要为 Ca、C 和 O，CaO 含量48.83%—53.96%，$CO_2$38.84%—42.91%，与方解石理论成分相当，X 射线衍射分析为标准方解石。恐龙蛋化石的采集按剖面(杨梅坑、大塘)自下(上白垩统)向上(第三纪)系统进行。由表4.18可见，南雄恐龙蛋化石微量元素含量与鸡蛋壳(亦为方解石)成分有明显差异，贫 Mg(低3—5倍)，富 Mn(高两个数量级)和锶(高两倍)。另一显著特点是各种微量元素含量沿剖面呈同步变化，除锶外，其他九种微量元素均不同程度的出现含量最高值并剧烈变化，这种剧烈变化与氧同位素组成($\delta^{18}O$)、蛋壳厚度的剧烈变化一致(图4.28，图4.29)，均发生在60—90m 厚度之间。

生物化学研究指出，锶在动物生理中属骨骼元素，锰为催化元素，镁为生命元素。上述恐龙蛋壳微量元素含量与组合特征是恐龙蛋生活环境的反映。Erben 等(1979)曾将世界不同气候条件下(干旱、半干旱、潮湿)鸡蛋壳的锶含量进行了分析，结果可明显分为两组：干旱、半干旱地区的鸡蛋壳富锶，平均含量高于1 000×10^{-6}；另一组取于德国，属亚大西洋型潮湿气候，锶含量很低，一般为500×10^{-6}。世界不同地区恐龙蛋壳的锶含量一般较高，多在1 000×10^{-6}以上，按锶含量可明显分为两组：锶富集组，平均含量达4 830×10^{-6}，这些恐龙蛋产于西班牙的上白垩统中下部沉积物中；另一组锶含量较低，一般低于1 000×10^{-6}，产于法国南部普旺斯上白垩统上部。南雄盆地的恐龙蛋壳锶含量略低于西班牙而高于法国南部。锶、镁易进入方解石晶体中，南雄恐龙蛋贫镁富锶的特点是其干燥生活环境的反映，这可从上述干燥条件下鸡蛋壳锶高含量特点以及本区恐龙蛋壳锶含量与其氧同位素组成($\delta^{18}O$)关系清楚看出，由图4.30可见南雄恐龙蛋壳锶含量与其 $\delta^{18}O$ 值存在较

表 4.18 南雄盆地恐龙蛋壳微量元素含量(10^{-6})

(赵振华,1991)

样号	Sr	V	Cr	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Na	K	Mn	Fe	Mg
101a	3 702	11	13	7	4	5	7	/	700	400	426	1 010	900
101b	3 130	5	7	6	3	3	3	3	600	300	452	850	700
101c	1 230	7	17	2	4	9	7	13	900	400	813	1 000	2 000
102a	1 071	5	9	10	2	2	2	/	1 000	500	658	1 160	2 200
102b	1 850	7	6	7	3	/	10	10	700	300	826	1060	960
103	1 240	6	4	13	2	2	5	2	600	300	564	1 320	780
104b	2 309	6	3	9	/	/	6	/	600	300	550	1 100	603
107c	2 923	4	4	7	1	1	15	/	600	100	393	260	603
108b	889	12	12	12	4	3	17	5	500	600	1 167	3 100	1 690
109b	1 993	6	8	32	2	2	9	6	500	300	852	1 000	965
110a	1 307	18	11	88	11	15	12	29	300	500	1 980	1 340	3 070
111a	1 565	15	8	10	2	7	13	7	600	200	1 206	750	780
112a	2 053	7	9	5	2	2	6	5	600	100	864	450	603
114a	1 510	76	14	10	1	4	4	1	700	100	515	1 030	660
115a	1 538	9	10	5	3	2	11	0	600	300	695	1 150	900
116a	1 224	6	12	7	4	3	14	4	700	400	537	1 690	1 190
118a	1 094	12	18	12	2	2	8	4	600	600	656	2 010	1 150
119a	1 118	6	12	6	4	1	7	4	600	200	585	2 010	900
121a	1 224	5	14	3	2	1	8	4	400	300	733	2 810	1 270
124a	1 367	5	10	5	2	2	5	2	500	300	950	1 700	840
125a	1 077	3	10	4	1	1	3	1	500	100	534	490	500
202b	942	7	15	14	3	1	8	1	600	300	1 072	1 430	1 000
204a	1 763	5	24	11	2	2	10	2	600	400	724	1 540	1 270
205a	1 568	3	26	5	2	2	10	2	700	300	448	2 160	1 210
207a	1 701	4	19	4	3	3	8	/	400	400	780	1 310	1 270
207b	926	7	23	4	2	2	5	/	700	300	575	1 400	900
208a	1 958	5	18	3	2	2	5	/	500	200	737	670	840
208b	1 478	4	67	2	14	2	6	/	600	200	526	1 330	780
209a	1 074	9	25	5	8	9	12	27	500	400	1 196	1 590	1 150
209b	1 134	5	21	5	3	3	13	/	700	400	525	1 050	1 030
270a	1 267	4	27	5	5	9	16	10	700	400	681	1 710	1 390
ESB	282	/	12	/	/	/	5	/	800	400	2	/	4 700
ESA*	≥1 000										<10		≥1 000
ESJ*	~500										<10		≥3 000
ESG*	~300										<10		≥3 000
ESC*	~200										<10		≥3 000

ESB. 德国波恩鸡蛋壳;ESA. 美国"艾维茵"鸡阴蛋壳;ESJ. 贵州毕节鸡蛋壳;
ESG. 贵阳鸡蛋壳;ESC. 中国科学院贵阳地球化学研究所内圈养鸡鸡蛋壳;* 资料引自蒋九余。

明显的正相关关系,锶的较高含量和 $\delta^{18}O$ 较高正值均显示了较干燥的环境。由于蛋壳氧

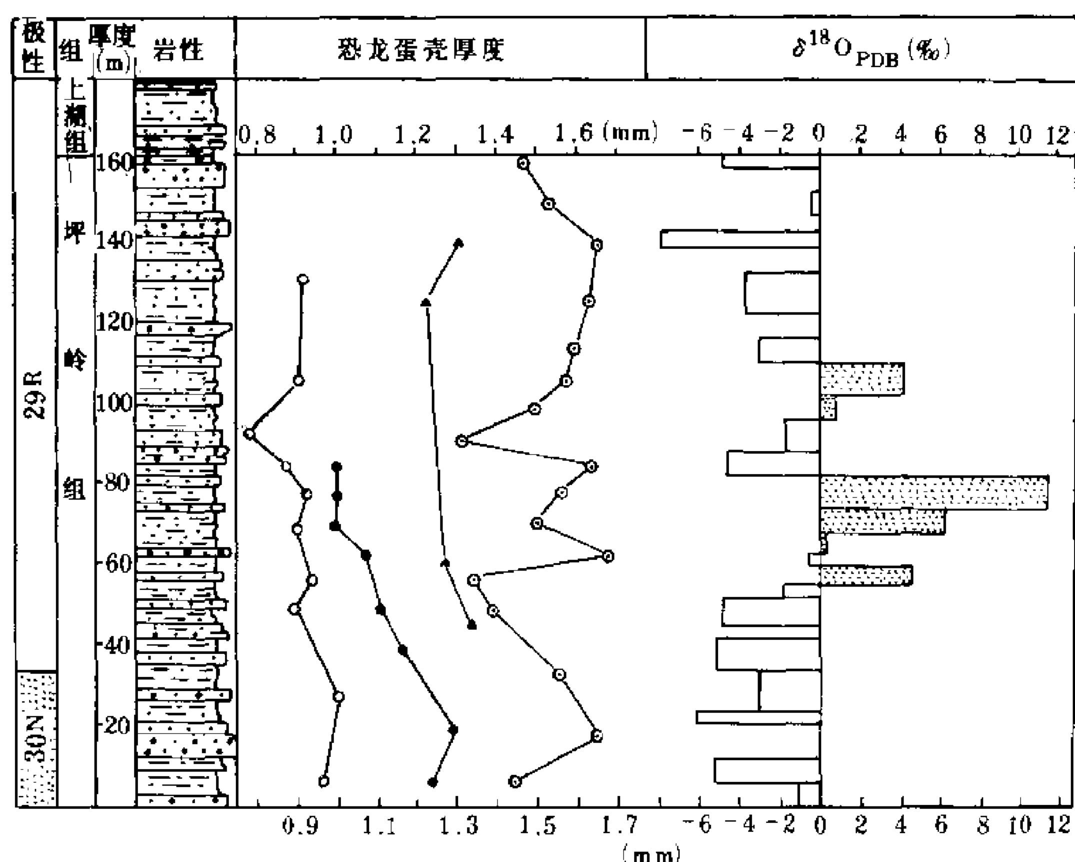


图 4.28 南雄盆地坪岭组 CGD 剖面不同类型蛋壳厚度与 $\delta^{18}O_{PDB}$变化

（赵振华，1991）

同位素组成除受食物、空气影响外，饮水是重要因素，而水的氧同位素组成与纬度、海拔高度、温度有密切关系，饮用蒸馏水所生产的鸡蛋壳富^{18}O。作者根据 Erben 给出的世界各地鸡蛋壳与产地水同位素组成之间的线性关系图及年平均气温，得出南雄恐龙蛋对应的年平均气温在27.6℃左右，因此，恐龙蛋锶含量和 $\delta^{18}O$ 值特点，表明在白垩纪晚期南雄盆地处于干热环境。此外，骨骼元素锶的富集对蛋壳有机基质和碳酸钙形成发生影响，形成异常结构的蛋壳，如在母鸡产卵期饲料中锶含量超过正常含量30%时，就会产生易脆的薄壳蛋。催化元素锰的过剩也影响蛋壳结构，使之出现异常。而生命元素镁的明显亏损可能强烈影响恐龙的遗传基因，"镁"被视为"生命火种"，镁的缺乏造成遗传基因破坏，现代鸡蛋中的阴蛋（即不能孵化雏鸡）就有类似缺镁现象。南雄恐龙蛋壳明显富锶、锰和贫镁的特点，可能是导致恐龙灭亡的重要原因之一。从对本区恐龙蛋壳电子扫描电镜分析发现大量病态蛋壳，如锥体层和柱状层厚度比例、双层锥体及多层锥体、不规则形式圆形式有腔隙、柱状体中不规则排列的方解石晶体等（赵资奎等，1991）的出现就是证明。

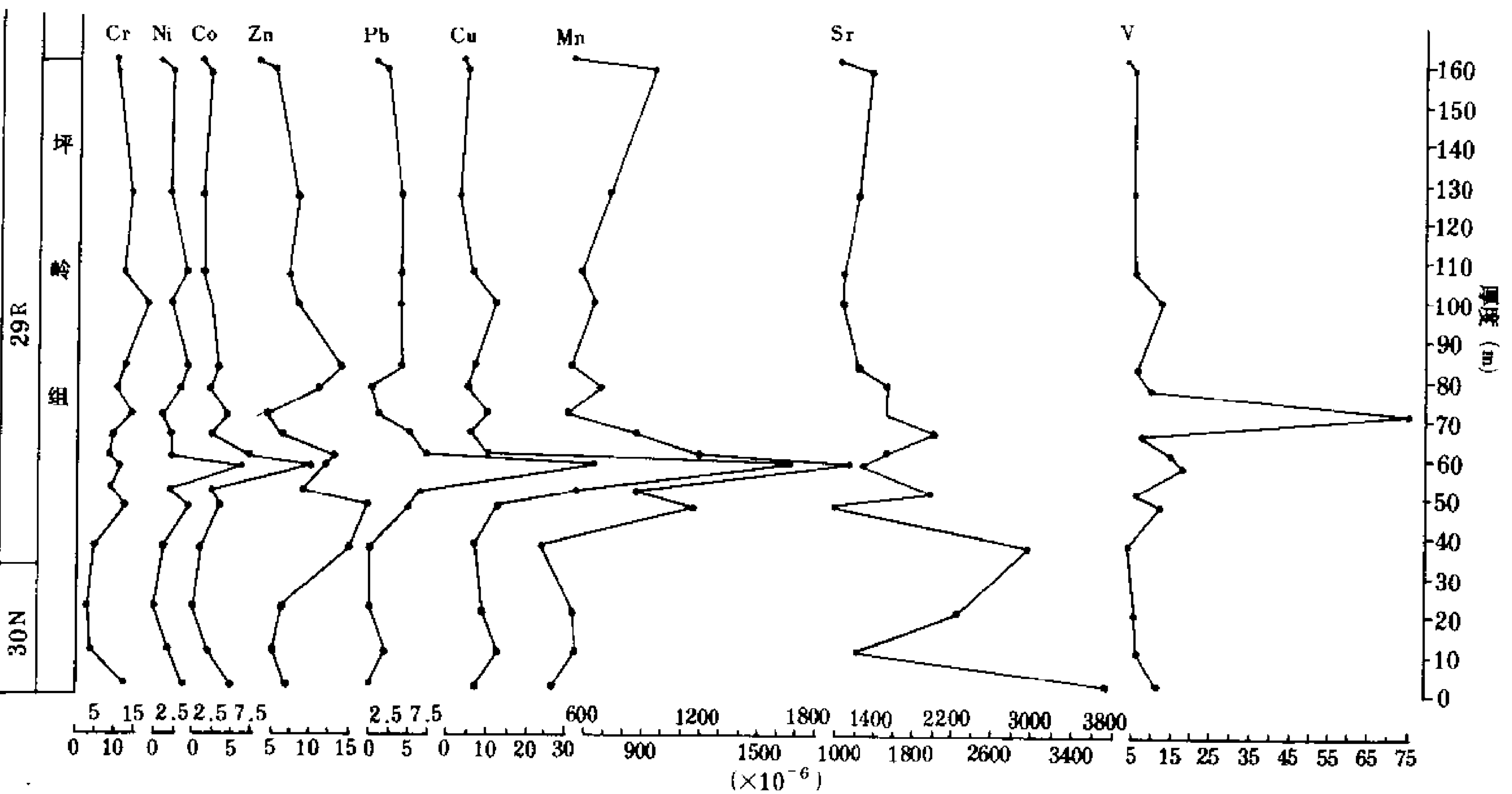


图 4.29　南雄盆地坪岭组CGD剖面蛋壳微量元素含量变化

（赵振华，1991）

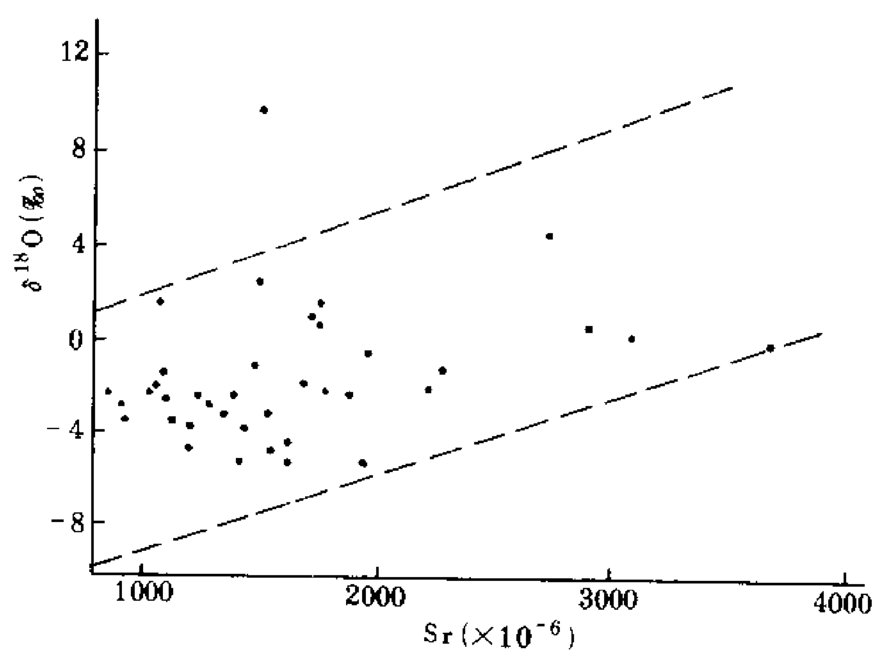


图 4.30　南雄恐龙蛋壳锶含量与$\delta^{18}O$之关系
(赵振华,1991)

第五章 微量元素环境地球化学*

环境地球化学是70年代发展起来的一门研究人与地球间各种化学关系的学科，它是现代地球化学的重要组成部分，同时也是环境科学的重要分支。

所谓环境，通常是指与人类生存活动相关的周围世界。环境科学研究的目的是要保护人类，使之免受各种环境因素的负影响；同时保护环境，使之免受人类活动的负影响。显然，环境科学是一门综合性极强的学科，它将自然科学、社会科学和生命科学熔为一体，直接服务于人类自身，因此，在近20年来获得了极为迅速的发展。

环境地球化学的任务是揭示化学元素在生态系统物质循环中的迁移转化规律，评价环境质量，查明环境对污染物的净化和容纳能力等，其研究范围既包括地表四个地球化学系统（大气、水系、土壤和生物、表层岩石），也包括被人类改造而发生变化的第二环境中化学元素的分布、存在形态和迁移规律。20世纪以来，随着工业化的发展，人为地球化学作用愈来愈强烈，形成了一个可与四个自然地球化学系统相提并论的“技术系统”，进一步扩大了环境地球化学的研究范围。

微量元素环境地球化学在环境地球化学中占重要地位，这是由于环境地球化学研究的最终目的是保护人类健康，因此生命元素与环境元素之间的关系就是研究的核心。早在20世纪40年代，人们已经知道组成有机体的主要元素都是生物圈中容易形成气体和水溶性化合物的元素。60年代，英国地球化学家埃利克·汉密尔顿比较了岩石与人血中60多种元素的丰度后，发现除了原生质中的主要成分C、H、O、N和岩石中主要成分Si外，人体组织中元素的丰度和地壳中的丰度两者有惊人的相关性，反映了人体与自然间的动态平衡关系。同时，微量元素由于其无所不在而占有特殊地位，它与主量元素的区别在于不是构成宏观的自然体，而是维持自然体之间的联系。微量元素的浓度在各种自然体中有较大的变化而不会引起该自然体主要性质的变化，例如：主量元素钠在海水中，氧在空气中，氮在土壤中浓度提高一倍时，上述环境会发生根本变化，而微量元素即使增加几十倍，也不会引起水、土壤和大气主要性质的改变。另一方面，由于环境中微量元素浓度的差别很大，极大地增强了它们的迁移能力，造成了若干特有的地球化学问题，从而使微量元素研究成为环境地球化学研究中的重要内容之一。

目前，研究过去全球变化已成为环境科学中的主要研究内容之一。国际地圈-生物圈计划(IGBP)自1988年开始，研究过去全球变化的海洋和陆地记录(如15万年以来，2000年以来等)。诸如树轮、湖泊沉积物、海洋沉积物、冰芯、黄土、古土壤、沉积岩、火山灰等实体中微量元素的分布、分配、存在形式以及其表生地球化学行为等，均可作为古环境的灵敏指标；同时人们还从现代泥炭层、冰和水体沉积物的微量元素分析中，获取

* 本章由乔玉楼执笔。

了近100多年来环境变化的地球化学记录和人为排放量的资料。

本章仅就微量元素与农业和与人类健康的关系作简单论述。

第一节　地表环境中微量元素的含量与分布

在表层地质环境中，元素的迁移和聚积是在常温常压下进行的。由于受到与内生状况完全不同的温度、压力和水等的作用，使在内生条件下形成的、原本稳定的晶体化学结构变得不稳定，引起原子和离子的重新分配，尤其是微量元素，将以与主要化学元素不同的方式被激活，进行重新分配和组合。

表生状态下元素的迁移有以下一些特点（陈静生等，1990）：

1）外动力处于绝对优势，元素的迁移和富集直接受区域自然地理条件制约而具有明显的周期性、地带性和地区性；

2）以淋溶和淀积为主要过程的水迁移作用占重要地位；

3）生物地球化学作用十分活跃；

4）元素的分布和组合受到地表地貌条件的影响；

5）人类生产和生存活动直接影响元素的再分配；

表生状态下元素的相对活动性取决于区域环境的氧化还原电位、酸碱度、被风化母岩与矿物的稳定性、元素本身的化学特性等因素。表5.1是各种元素的活动性与酸碱度和氧化还原条件的关系（刘东生，1985）。

表5.1　表生环境中元素的相对活动性

相对活动性	环境状况			
	氧化环境	酸性环境	中到碱性环境	还原环境
很高	Cl、I、Br、S、B	Cl、I、Br、S、B	Cl、I、Br、S、B、Mo V、U、Se、Re	Cl、I、Br
高	Mo、V、Se、Re Ca、U、Na、Mg Sr、Ra、Zn	Mo、V、U、Se、Re Ca、Na、Mg、Co、F Sr、Ra、Zn、Cu Ni、Hg、Ag、Au	Ca、Na、Mg、F Sr、Ra	Ca、Na、Mg F、Sr、Ra
中等	Cu、Co、Ni、Hg Ag、Au、As、Cd	As、Cd	As、Cd	
低	Si、P、K、Pb、Rb Ba、Be、Bi、Sb Ge、Cs、Tl、Li	Si、P、K、Pb、Ba Li、Rb、Be、Bi Ge、Cs、Tl、Fe Sb、Mn	Si、P、K、Pb、Li Rb、Ba、Be、Bi Sb、Ge、Cs、Tl Fe、Mn	Si、P、K、Fe、Mn
很低到活动	Fe、Mn、Al、Ti Sn、Te、W、Nb Pt、Cr、Zr、Th REE、Ta	Al、Ti、Sn、Te、Nb Pt、Cr、Zr、Th、REE	Al、Ti、Sn、Te W、Nb、Ta、Pt Cr、Zr、Th、REE Zn、Cu、Co、Ni Hg、Ag、Au	Al、Ti、Sn、Te W、Nb、Ta、Pt Cr、Zr、Th、REE S、B、Mo、V U、Se、Re、Zn、Te Co、Cu、Ni、Hg Ag、Au、As、Cd Pb、Li、Rb；Ba Bi、Be、Sb、Ge、Cs

一、微量元素环境背景值

环境背景值即环境基线（基准）值，是指未受或基本未受、或少受人类活动污染的情况下，自然体如岩石、土壤、水体、植被和农作物等的基本化学组成。调查各种环境背景值，目的是要查明环境在人为作用下，哪些元素发生了变化以及变化程度；调查各区域地球化学差异及其对人类生产活动和健康的影响；解决哪些元素的污染有碍人体健康，迫切需要治理；哪些元素的排放在什么范围内可能暂时是无害的；又有哪些元素的填加是有益于农业和人体健康的等等。总之，环境背景值研究，以研究自然环境的基本化学性质，了解自然界的地球化学变化为主要目的，是环境地球化学的基础数据之一。

环境背景值的研究从理论到实践都还需要作大量的工作。虽然近 20 年来，国内外已发表了浩瀚的岩石、土壤、水体、沉积物、农作物等等的化学成分资料，这些资料很有价值，但并不是都能达到作环境背景值的标准的（涂光炽，1984）。70 年代美国地质调查所对美国大陆岩石，松散沉积物、土壤和植物的环境背景值研究，可作为本项工作的典范（Connor and Shacklette，1975）。表 5.2 是在各国资料的基础上总结的不同母岩上所发育土壤中微量元素的含量范围（奥贝尔 H.和潘塔 M.，1977）。

表 5.2 土壤中微量元素含量（$\times 10^{-6}$）

（Aubert and Pinta，1977）

微量元素	不同岩性母岩上土壤微量元素含量范围				地壳平均值	总土壤值（括号内为平均值）
	基性火成岩	酸性火成岩	变质、陆相沉积	海相沉积*		
B	1—5	3—10	5—12	≥500	50	1—250
Mo	1.4	1.9	2	0.2—0.4	1—2	痕—24（1—2）
Mn	1 000—2 000	200—1 200	200—1 200	400—600	900—1 000	痕—10 000（500—1 000）
Zn	70—130	50—60	80	20	50	痕—900（50—100）
Cu	100—200	10—20	30—40	3—15	100	微—250（15—40）
Co	35—45	5—10	220—30	1—5	30	0.05—300（10—15）
Ni	150	5—10	90—100	10—20	100	痕—500
Cr	100—300	20—40	100—300	100—110	200	痕—3 000（100—300）
V	130	30—40	130	20	150	痕—400
Ti	3 900—37 900	400—5 400	1 300—8 000	70—3 000	6 000	100—25 000（4 000—5 000）
Pb	8	20	15—20	7—10	16	痕—1 200（15—25）
Se	0.5	0.5	0.6	0.8	0.8	0.01—10（最高达 1 200）
Li	15	40	60	15；5*	65	5—200（10—70）
I	0.5—0.8	0.4	1—2	100—1 000	0.3	0.7—25（1—5）
Rb	45	200	200	60；3	300	20—500
Cs	1	0.5	12		3—7	
Ba	270	800	800	10	500	100—3 000（500）
Sr	440	300	450	610	400	50—1 000（350）
Bi	0.007	0.01	0.01		0.02	
Ga	15—20	20	30	12；4	15	2.6—100（30）
Ge	1.5	1.4	2	0.8；0	7	1（俄）、10（英）
Ag	0.1	0.05			0.1	<1
Sn	1.5	3	10		40	10

* 前者为砂岩；后者为碳酸岩。

我国从70年代以来持续进行的全国土壤环境背景值调查，目前已积累到4 000多个剖面的调查研究结果，获得了Cu、Zn、Pb、Cd等多种元素的背景值，并总结了局部异常与背景条件的相关性（杨林章等，1993）。特别需要指出的是西藏地区是环境污染较少的地区，适宜作环境背景值研究。张晓平（1994）根据西藏地区14个土壤类型，360个土壤样品的分析，研究了As、Cr、Mn、V、Pb、Zn、Cd、Cu、Ni、Hg、Se、F、Co等13种元素的环境背景值，并与其他地区作了比较（表5.3），由表可见：西藏和阿拉斯加有许多类似之处，它们多数元素的环境背景值分别高于中国大陆和美国大陆区的环境背景值，反映了两地处于高寒气候条件下，风化作用较弱，元素在成土过程中变化较少的特点。同时，在进行了R型群分析之后，作者认为13种元素可被分成4组：①Pb、Zn、Cd和As，均为亲铜元素，在内生成岩过程中有紧密联系，土壤继承了母岩特性；②Mn、F、V和Cu，在表生环境中都具有溶解度高，易移动，高度分散和易被富集的特征，其中铜由于容易形成$CuSO_4$被水迁移，而从内生亲铜元素中分离出来，与其他溶解性好的元素如Mn、F、V聚为一类；③Co、Ni和Cr同属铁族元素，内生和表生行为都十分接近；④Se和Hg，由于在自然界主要以辰砂存在，使它们在内生和外生作用中紧密相连。该项研究表明，表生条件下微量元素的分布、丰度和行为，既取决于自然环境，又取决于元素本身的地球化学性质；既有继承性，又有不同于内生条件下的表现。

表5.3 西藏土壤环境背景值及与其他地区的对比（mg/kg）

（张晓平，1994）

元素	西藏地区		阿拉斯加		中国		美国		地壳丰度
	GM	AM	GM	AM	GM	AM	GM	AM	
Cu	19.6	21.9	24	29	20.0	22.6	17	25	63
Ni	27.8	32.9	24	33	23.4	26.9	13	19	89
Co	10.4	11.6	13	14	11.2	12.7	6.7	9.1	25
Cr	68	77.4	50	64	53.9	61.0	37	54	110
V	71.9	75.9	112	129	76.4	82.4	58	80	140
Mn	569	636	510	670	482	583	330	550	1 300
As	16.2	18.7	6.7	9.6	9.2	11.2	5.2	7.2	2.2
Zn	70.7	73.7	70	79	67.7	74.22	48	60	94
Cd	0.074	0.080	—	—	0.074	0.097	—	—	0.2
Hg	0.021	0.026	—	—	0.040	0.065	0.058	0.089	0.089
Pb	27.6	228.9	12	14	23.6	26.0	16	19	12
F	506	542	—	—	440	478	210	430	450
Se	0.133	0.150	—	—	0.216	0.290	0.26	0.39	0.08

GM、AM分别为几何均值、算术平均值。

二、微量元素区域地球化学图

表生状态下，微量元素空间分布的不均匀性除受被风化母岩的影响外，还受自然地理条件的影响。因此，人们为各种不同的目的，制作某个或某些微量元素的区域性地球化学图，以便采用对比的方法探讨它们在自然力和人为作用下所发生的变化及其规律。与环境背景值一样，各种微量元素地球化学图也是建立在大量分析数据的基础之上。例如，吴月照等（1993）对我国东部从海南岛到黑龙江的以玄武岩为基岩的14个土壤剖面（分属9个土壤类型），测定了Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、Cr、Co、V、Mn、Ti、Ni、As、F等元素含量，并与世界土壤和玄武岩中相应元素含量进行对比，认为有些元素如Pb、Zn、Mn、F和P的变异系数较小（0.15—0.35)，表明它们在不同的土类中的含量变化较小，分布较均匀；而钴含量范围大大超出世界土壤的平均水平，Cu、Pb、Cr、Hg、Co、Ni、V、Ti和F等也都明显偏高，只有镉偏低。与母岩玄武岩平均水平相比，多数元素与之相近，而Cd、V偏低，Pb、Hg、As和Fe明显偏高。同时，作者还研究了微量元素区域分布特点，认为从北往南Cu、V、Ti、Co含量明显递增，Cr、Ni、Zn、Cd有增加趋势，As、F呈减少趋势，Pb、Hg、Mn、P在南北14个土壤剖面中差异不明显。另外，许多微量元素（如Cu、Co、Cr、Ni、V、Ti和Fe）平均含量的区域分布曲线，变化规律十分相似，反映出地球化学亲合性对土壤中元素的共生组合仍然起着重要作用。

建立土壤和沉积物的重金属和其他微量元素地球化学背景（基准）图册，将有助于确定这些元素在全球和区域范围内的含量水平，从而为评价工业发展和城市化引起的未来变化，为确定区域污染模型，为农业开发和野生资源保护等研究提供依据。因此，IUGS过去全球变化专题组建议以国家和地区图为底图，广泛编制地球化学图和土壤分类图。实际上，这项工作已取得了重要成绩，如英格兰和威尔士的地球化学图册，根据64 000km^{2}范围的5万多个水系沉积物的样品分析，用计算机彩绘成图，展示了24种元素的区域分布情况（Thornton et al.，1989）。我国在1986年出版的《中国土壤图集》中编制了全国有效态Mo、B、Zn、Mn、Cu含量和地球化学分布图（中国科学院南京土壤研究所，1986）。对某些元素，例如B，已经初步划分出了缺硼的土壤类型和分布地区（刘铮，1983）。

同样，区域环境地球化学图，在确定地区性土壤微量元素是否缺乏，和重金属过剩可能引起的农业问题上有着重要作用，发达国家已绘制了各种农用地球化学图（Thornton 1983)，发展中国家也正为农业增产而推动农业地球化学研究的发展。此外，自1972年联合国斯德哥尔摩环保会议以来，人与环境问题越来越受到人们重视，为评价环境质量，解决重金属污染等问题，也制作了大量的环境地球化学图。

微量元素分布与含量的不均匀性不仅在空间上普遍存在，而且在时间上也有反映，这在冰岩芯和黄土地层的研究中获得证明。以黄河中游黄土地层为例，200万年以来，不同时代黄土层有些元素的平均含量比较接近，如Co、Ni、Pb、Cu；有些元素则变化较大，如Zn、Mn和Ti；同时，黄土层和古土壤层对比，微量元素含量的变化更为明显，一般讲来，古土壤层对大多数微量元素有不同程度的富集，比较明显的有Zn、Mn、Ti，它们在古土壤层的平均含量比黄土层高10%以上（刘东生，1985)。

第二节 微量元素农业地球化学

土壤是农业的基础，因为它是农作物生长的依托和养分的供应源。植物的养分可分为主要养分和微量养分。构成植物体主体的主要养分有C、H、O、N、P、S、K、Ca、Mg、Na等；微量养分有Fe、Mn、Cu、Zn、Mo、B、Cl、Si等，有些微量元素如Cu、Mo、B等，在一定含量范围内是养分，过量后成为有毒元素；还有些微量元素不是养分，而是存在于植物体中的有毒元素，目前知道的有As、Cd、F、Pb、Hg、Ni、Se等。

土壤微量元素（包括养分和有毒元素）的来源，主要是成土母岩，即风化后的基岩或经过外动力搬运来的覆盖层，因此，如前节所述，随着基岩的不同，自然地理条件的不同和元素本身地球化学性质的不同，土壤微量元素含量出现地区性差异。

由于分布和含量的不均匀性所造成的地区性自然缺乏（或富集）某些微量元素，往往造成该地区动植物疾病；同时，由于人为作用，如过量农作和放牧，工业污染等，也能引起土壤中微量元素或微量养分的亏损或过量而造成严重后果。已有大量事实表明：农作物和牲畜的元素缺乏病和中毒病，是经由土壤-根系-植物-动物途径传递的，土壤微量元素含量只是元素生物化学再分配的起始点，因此，研究微量元素环境地球化学，不仅要研究环境背景值，研究土壤及其母体物质的区域地球化学特性，而且要研究土壤与植物间元素的分配关系。

一、土壤中微量元素的生物积累作用

陆地植物从土壤中选择性地吸收各种微量元素并积累于植物体中，当植物死亡后又被归还给土壤而使土壤富集某些微量元素。选择性吸收造成植物中某元素的数量与其在土壤和岩石中的含量不成比例。植物选择性强的主量元素有P、S、Ca、K；微量元素有Be、Co、Ni、Zn、Ge、As、Cu、Cd、Sn、Pb、Ti、Ag、Au等，表5.4是若干微量元素在煤灰中的含量，表明木本植物对元素的选择吸收富集，同时也表明烧煤将人为增加这些微量元素在大气中的含量（陈静生等，1990）。

不同植物中微量元素含量范围变化很大，通常可相差几倍，同时，该元素在植物体内的分配也不均匀，尤其在生物地球化学作用异常的条件下，浓度从当地背景值到极高值变化范围非常大，其中有些植物的器官和组织，如根系，禾本科植物的茎节、树木外皮等，微量元素的浓度可以强烈地增加而没有任何确定的界限，这种情况下，元素的积累最初是促进植物生命活动和生产率，然后是抑制，最后导致植物死亡；另一些植物器官如树枝和草本植物的地上部分，对微量元素的吸收有极限水平，称做“生理吸收屏障”，即当元素达到一定的浓度水平后，生化机能起作用阻止其进一步被吸收。图5.1是地球化学异常区内，铅在土壤-植物系统中浓度的关系，图中可见：当土壤中的铅浓度从0.001%递增到1%时，树枝和草本植物的地上部分，铅浓度始终维持在0.001%左右；而根系的铅浓度与土壤中的铅成正比地增加。

为了表示生物选择吸收元素的能力，Перелбман（1981）提出“元素生物吸收系数”的

表 5.4　若干微量元素在煤灰中的浓度与富集程度

（陈静生等，1990）

在煤灰中的浓度（%）			与岩石圈比较富集倍数	
元素	最高	平均	最高	平均
Be	0.1	0.03	100—500	30—150
B	0.3	—	1 000	—
Sc	0.04	0.006	70—130	10—20
Co	0.15	0.03	150	30
Ni	0.8	—	80	—
Zn	1	—	50	—
Ga	0.04	0.01	30—40	7—10
Ge	1.1	0.05	1 660—2 800	70—120
As	0.8	—	1 600	—
Cu	0.05	0.02	30	13
Sn	0.05	0.02	10	4
Pb	0.1	-	70	—

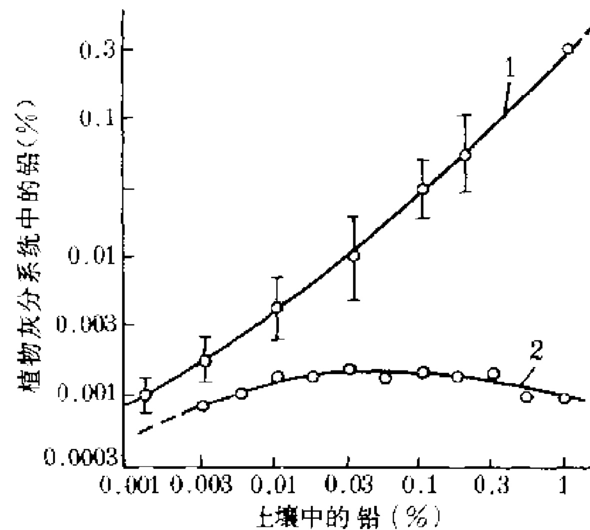


图 5.1　生物地球化学异常区土壤-植物灰分系统中的铅浓度之间的关系

1.16 种植物根系中的平均值；2. 树枝和草本植物地上部分中的平均值

概念，即：

$$A_X = L_X/N_X$$

认为元素生物吸收系数 A_X，是 X 元素在植物灰分中的含量与其在岩石圈平均含量之商。A_X 反映着该植物的属性，按 A_X 值大小，可将元素分成 5 组（别乌斯等，1982）。

1）生物最强烈积累元素（A_X 为 $n\cdot10-n\cdot100$）：P、S、Cl 和 I；

2）生物强烈积累元素（A_X 为 $n-n\cdot10$）：K、Ca、Mg、Na、Sn、Zn、B 和 Ag；

3）生物弱积累和中等摄取元素（A_X 为 $0.n-n$）：Mn、Ba、Cu、Ni、Mo、As、Cd、Be、Hg、Se、Ra；

4）生物弱摄取元素（A_X 为 $0.n$）：Fe、Si、F、Rb、V、Li、Y、Cs；

5）生物弱摄取和极弱摄取元素（A_X 为 $0.n-0.0n$）：Ti、Cr、Pb、Al、U、Zr。

这样，有些在岩石和土壤中较为丰富的元素，在植物体内不一定富集；有些土壤中含量并不高的元素，植物中不一定缺乏，各地的情况是十分复杂的，因此，通常除测定土壤微量元素全量外，还测定能被植物吸收的有效态量。例如，我国四川盆地土壤全硼，全锌的含量范围分别为 $35\times10^{-6}-400\times10^{-6}$（平均 112×10^{-6}）和 $17\times10^{-6}-370\times10^{-6}$（平均 81×10^{-6}），比世界土壤平均值 50×10^{-6}和 10×10^{-6}（表 5.2）分别高出一倍和七倍，而有效态锌值为 $0.97\times10^{-6}-3.00\times10^{-6}$，一般认为低于 1.00×10^{-6}为缺锌土壤，四川盆地的土壤大都不缺 Zn；有效态硼值为 $0.01\times10^{-6}-1.61\times10^{-6}$，平均 0.23×10^{-6}，与一般认为的缺硼临界值 0.5×10^{-6}相比，该地区土壤缺 Zn（温琰茂，1985）。在对 P、Mo、Zn 等元素进行单项研究的同时，人们还进行了 P-Zn、P-N、Ca-Mo 等元素对的综合研究，因为元素地球化学行为往往是相互关联的，元素对的研究将更可靠地说明土壤微量元素养分状况。

二、农作物的有效态营养元素

前已述及，母岩是土壤微量元素的原始来源和储备，母岩与土壤间微量元素浓度差异，是形成土壤时淋溶、淀积等作用以及各土壤发生层次中生物积累作用不同造成的。土壤与植物间微量元素浓度的不同，与土壤微量元素的存在形态、植物的类型等相关。可能引起植物病害的土壤中某些微量元素的临界浓度如表 5.5 所示。实际上，土壤微量元素的全量远大于能被植物吸收的有效态微量元素含量，只有根据有效态微量元素含量才能诊断植物是否缺乏某元素或者是否中毒，因此一般更注意测定有效态微量元素含量。

表 5.5 引起植物病害的土壤中微量元素的临界浓度（10^{-6}）

元素	临界值下限	临界值上限	机体正常调节范围
Cu	6—15	60	15—60
Co	2—7	30	7—30
Zn	30	70	30—70
Mn	400	3 000	400—3 000
Mo	1.5	4	1.5—4
Sr		6—10	0—6—10
I	2—5	40	2—5—40
B	3—6	30	3—6—30

无论是植物还是动物，体内微量元素含量必须在一定的范围内才能进行正常的生物化学作用。1962年Smit（转引自Bowen，1966）建立了一个比较理想的图解，展示了营养元素的浓度从最适宜值升高到有毒值直至生物死亡，以及浓度从适宜值逐渐减少导致发育不良和生长停止的过程。实验表明，当有机体由于缺乏某种微量元素而生长不好或不能完成其生命循环时，补充少量的这种元素对有机体是非常必要的；但当供给量超过了有机体的需要时，同一种元素又将起毒害作用了。图5.2a表示一种必需元素的浓度与有机体生长关系的理想曲线，曲线的平台部分指示了对有机体的适宜浓度，不同的元素平台宽度不同；图5.2b是非必需元素的情况，平台部分是有机体可耐受浓度。显然，人们更为注意平台以外的部分，尤其是曲线右侧，因为当环境中存在过量的某元素时，往往造成环境污染，导致有机体中毒和最终影响健康。

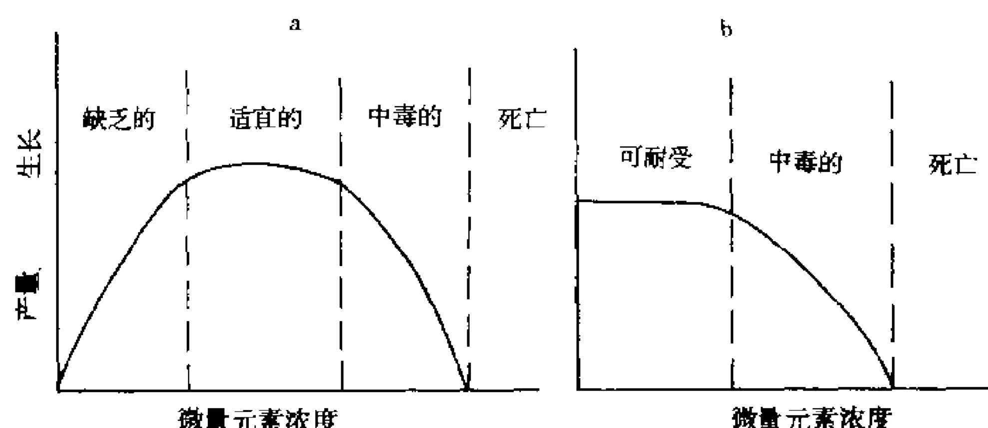


图5.2 必需和非必需元素的缺乏和过量对有机体影响的曲线
a. 必需的（如Cu、Zn）；b. 非必需的（如Cd、Pb）

不同的微量元素在生物体生命过程中起不同的作用。现已查明的微量元素对植物的生理作用主要如下：

Fe：参与叶绿素之生成；

Mn：参与叶绿素之形成，光合作用，维生素C合成；

Zn：参与氨基酸的合成和叶绿素的生成；

Cu：能协助叶绿体吸收CO_2，促进利用氨态氮；

Mo：参与细菌固氮和维生素的生成；

Cl：参与光合作用，有刺激作用；

Co：能促进根瘤菌的固氮作用；

B：能促进糖的运转、细胞分裂，促进植物体内钙的利用以及水份、碳水化合物、氮的代谢；

以硼为例，地壳所有的岩石都含有硼（参见表5.2），地壳平均含硼量为50×10^{-6}，土壤的全硼含量范围从$1\times10^{-6}-2\times10^{-6}$（白俄罗斯灰壤）到$250\times10^{-6}-270\times10^{-6}$（以色列中性泥炭土）。绝大多数成土母质和土壤腐殖层富含硼，含量分别为$10\times10^{-6}-15\times10^{-6}$和$20\times10^{-6}-40\times10^{-6}$。各土壤含硼量的差异与形成土壤的母岩有关，更与土壤类型也即地理区域和气候带有关，通常是干旱、半干旱地区全硼量较高；热带湿润地区全硼

量低，如浙江铁铝土含硼量仅 $0.4\times10^{-6}-3.3\times10^{-6}$（奥贝尔等，1977）。必需指出的是一般水溶态硼只占全硼的 1%－3%，各类土壤水溶态硼的平均含量仅为 0.1 到 $1\times10^{-6}-2\times10^{-6}$，对植物的有效态硼含量，低时只有 0.04×10^{-6}（滨海砂土），高时可达 37×10^{-6}（盐化碱土），并依土壤类型（有机质和腐殖质量、pH 值）和自然地理条件（热量、雨量、地形）等而变化。土壤缺硼常发生在酸性土壤中，因为硼的化合物在酸性介质中易被溶解、淋滤而损失。经研究认为，硼对植物的实际有效范围是十分狭窄的，并依植物类型不同而不同，例如台湾种植甜菜的铁铝土，当水溶态硼少于 0.2×10^{-6}时，甜菜发生缺硼现象。

近年来，我国农业地球化学工作取得了长足进展，人们应用背景分析法，揭示了不同地质背景条件对作物生长的影响，并通过改良土壤，分区施加不同矿物肥料改善土壤地质环境，使小麦等农作物及某些经济作物的产量、质量显著提高。如对我国亚热带和热带地区土壤地球化学研究和 200 多个柑桔园的考察实验查明，我国柑桔单产低，质量变差是由于产区土壤 Zn、B、Mo 含量偏低，合理施加 Zn、B、Mo 混合肥料，使柑桔果增大，皮变薄，维生素 C 和糖增加，成熟期提前 7—10 天，产量提高 20%，仅桂林地区 3 年累计增收 1 400 万元。又如，通过施加 Zn、Mo、Cu、P 混合肥料使小麦增产 23%—28%（刘瑞珊，1993）。

第三节　微量元素与人体健康

美国科学家促进会（1970）曾组织地球化学环境与健康和疾病的专门讨论会，会议指出：人们逐渐认识到，许多功能性疾病的出现可能与环境因素之间存在着联系。对环境中有关的岩石、土壤、植物和水的地球化学问题进行深人研究，将微量元素的分布与动物、人的健康和疾病的地区性相比较，已查明 Ca、P、Fe、Cu 和所有其他元素来源于取之不尽的大陆岩石，并通过土壤和水，最后到达植物、动物和人体内，但这些迁移过程是如何完成的？气候和时间对这些迁移起什么作用？各种不同元素之间有什么相互作用？当各种不同的元素共存时对迁移是起了促进还是抑制作用？不同机体怎样利用这些元素？当某种元素的少许过剩或缺乏，对动植物的健康有些什么影响？一系列问题需要解决。人们正逐步认识到微量元素如 Cd、Cr、Mo、Sr、F、Li 等的自然浓度和人的许多功能性疾病之间的关系。显然，需要许多学科的恰当配合，才能开展自然环境中元素的地理分布与动物和人体疾病的对比研究。

一、微量元素在人体内的功能和分布

到目前为止，联合国及各种有关微量元素（或营养）和生化的国际组织公认，对有机体必需的主量元素有 C、O、N、H、Ca、S、P、Na、K、Cl、Mg 等 11 种元素，Fe、Cu、Zn、Mn、Cr、Co、Mo、V、Sn、Ni、Si、I、Se、F 等 14 种为人体和高等动物必需的微量元素，Li、Sr、Br、B 等属可能是必需的微量元素，对人体有害的微量元素如 Pb、Hg、Cd、As、Be、U、Th、Ra 等。主量元素共占人体干重的 99.95%，其他元素含量甚微，例如，一个正常人体，含铁总量为 4—5g；含锌为 1.5—3.0g；含铜 100—150mg；含

碘 15—20mg；含锰和钼为 12—20mg；含铬 6mg，含硒仅几毫克等。

没有微量元素，生命也就不复存在，因为微量元素在生物化学过程中起着关键作用，如在酶系统中起特殊的活化功能；在激素和维生素中起特异的生理作用；还参与人体内氧化还原作用和在血液中输送普通元素；影响核酸的代谢并可能在遗传中起某种作用等。对于生命，微量元素比维生素更为重要，因为它们不能像维生素那样可以合成，微量元素的来源只是地壳和海水。

微量元素具有促进酶的催化作用，能活化上千种酶，其中大多数是金属酶和金属离子酶。酶是一种高度专门化的蛋白分子，它们参与重要的生物化学作用：呼吸、光合、蛋白质代谢、糖和脂肪代谢等。含酶配合物中如有微量元素离子加入，可大大促进生物触酶的活性强度。例如，人体内有 80 多种酶的活性与锌有关，缺锌造成各种含锌酶的活性降低，核酸、脱氧核糖核酸及蛋白质合成功能受损。研究表明，当微量金属元素进人酶的组成后，多价金属将起重要作用；如失去微量金属元素，酶的活力将极度下降，甚至丧失。表 5.6 中是若干结合金属的酶的生物功能。

表 5.6 若干结合金属的酶的生物功能

Ca	脂肪酶	脂的消化作用和脂肪的水解作用
Co	核糖核苷酸还原酶	DNA 的生物合成
	谷氨酸脂变位酶	氨基酸的代谢
Cu	虫漆酶	酚的氧化
	酪氨酸酶	色素形成
	细胞色素氧化酶	主要的末端氧化酶
	抗坏血酸氧化酶	抗坏血酸氧化
	花青素	光合作用
Fe	—	光合作用
	琥珀酸酯脱氢酶	碳水化合物氧
	过氧化物酶	有 H_2O_2 存在时的氧化剂
	过氧化物酶	H_2O_2 的分解
	醛氧化物	醛氧化
	细胞色素	电子转移
Mg	已糖激酶	磷酸盐转移
Mn	精氨酸酶	尿的形成
	羧化酶	丙酮酸盐代谢
Mo	黄质氧化酶	嘌呤代谢
	硝酸盐还原酶	硝酸盐利用
Zn	酐脱水酶	CO_2 与 pH 调剂
	羧肽酶	蛋白质消化
	醇脱氢酶	醇的代谢

微量元素还参与激素的分泌和新陈代谢。在激素中微量元素具有重大作用，因为某些微量元素是激素的重要活性部分，如没有碘（I）就不可能实现甲状腺的生物合成；铜

则可以刺激脑垂体激素活动；而锌能刺激性激素活动；钴则呈维生素 B_{12}（钴胺素）的形式对人体发生作用。简言之，缺乏有关的微量元素将影响甲状腺和肾上腺等分泌激素的活动，从而影响对人体某些生理功能的调节。

微量元素在生物体内的分布极不均匀，有些元素具有固定的高浓度部位，例如甲状腺中的碘，占人体碘的70%—80%，而甲状腺本身只占人体重的0.03%；红细胞血红蛋白中的铁，占人体总铁的60%—70%；造血器官中的钴，脂肪组织中的钒，肌肉组织中的锌等，它们都是内脏器官的组分之一，具有特异生理功能。有些微量元素则与骨骼组成有关，如Br、B、Si、Sr、F、Li、Rb、Cs、Be、Cd、I等。

然而，微量元素对生物体和人体的有益作用，有一个严格的合适浓度范围，如图5.2所示，含量不同，生物作用也不同，并且对于任何一个元素，有机体的合适浓度范围（曲线平台宽度）都是十分狭窄的，过量和不足都对人体有害。人体内正常的微量元素浓度如下：Fe 60×10^{-6}；Zn 33×10^{-6}；Cu 12×10^{-6}；Mn 0.2×10^{-6}；Cr 0.09×10^{-6}；Co 0.03×10^{-6}；Mo 0.1×10^{-6}；I和Se 0.2×10^{-6}；V 0.3×10^{-6}；牙齿含氟的浓度为 200×10^{-6}—300×10^{-6}。一般来讲，普遍存在的是微量元素缺乏，需要有目的地补充，例如美国自50年代以来在食品中加铁；我国目前已在许多地区使用含碘盐，并计划在20世纪末实现全国性食用碘盐。另一方面，人为摄入过多某元素所造成的后果也是十分复杂的，以铁为例，有人认为过多摄入铁会增加患癌的危险性，也有人认为当身体中铁足够时，人体会停止继续吸收，因而不必耽心。这些仍是需要研究的问题。同样，动物对微量元素也有一定的需要量和中毒水平（表5.7）。

表5.7 家畜的微量元素需要量和中毒水平

元素	需要量（$\times10^{-6}$）	中毒水平（$\times10^{-6}$）	比值
Fe	80	5 000	1∶63
Zn	50	2 000	1∶40
Mn	20	4 000	1∶200
Cu	60	250	1∶42
Se	0.1	5	1∶50

近年来已经查明多种疾病确实与微量元素的浓度变化有关（表5.8），例如动脉硬化和糖尿病的发病率与铬含量下降有关，心肌梗塞与镍有关，原发性高血压与镉有关等，表5.8是某些疾病与微量元素浓度变化的关系（陈静生，1985）。

微量元素分布的不平衡是世界各地都存在的问题，如我国有8 000万人受低硒的影响，3亿人受缺碘的威胁，因此，为了健康需人为补充微量元素，特别是以易被吸收的状态补充。一般认为成年人每天应当摄人的微量元素量为：Fe 15—28mg、Zn 15—20mg、Cu 2—5mg、Se 0.05—0.30mg、F 2.4mg、Mn 4.0mg、Mo 0.05—0.10mg、Si 20mg等。当然，各地区由于区域背景值的差异，应区别对待，如我国大多数地区发生缺铁性贫血病，应当重视补充含铁食品，但在珠江三角洲和雷州半岛等地区，地下水含铁量高，每升在3.8—8.7mg，局部高达20mg，比国家规定的安全值0.3mg/L高出1—2个数量级，长期

饮用高铁地下水，可能引起铁中毒症甚至死亡，因此，在高铁区，反而应当注意如何去除水中多余的铁。氟和碘等也有类似的问题。

表 5.8 部分疾病与微量元素浓度变化的关系

疾病	样品	浓度升高的元素	浓度减少的元素
心肌梗塞	血清	Cu、Ni、Mn、Mo	Zn、Fe
肝病	肝、血清	Cu、Mn、Br	Zn、Fe
白血病	血清	Cu	Zn
淋巴瘤	血清	Cu	
动脉硬化	血清	Cd、Cu、Zn、Ca/Zn	
克山病	尿	Mo	
关节炎	头发	Mn	Cu、Zn
尿毒症	血清	Sr	Br、Rb
	肝	Mn、Sr、U、Sn	Br、Rb
胃癌	肉瘤	Fe、Mn、Zn、Cu	Co、Ni
肾癌	肾		Zn/Cu、Cd
癌	尿	Zn	Mo
	发		Zn

二、微量元素与地方病

有些地方病与环境中某些微量元素含量异常有关系（涂光炽，1982）。近 20 年来，我国已对克山病、大骨节病、氟斑牙、甲状腺肿大等地方病做了广泛的微量元素地球化学调查，并取得了显著成绩。

克山病是一种原因不明的地方性心脏病，主要发生在山区农村以吃当地粮为主的人群中。它与低硒环境有关，通过岩石-土壤-粮和菜等环境地球化学食物链最终影响到人体，特别是粮食作物含硒量低与克山病的流行分布有着很好的相关性。目前，对比地球化学环境与克山病区的关系已证实：我国克山病主要分布在温带、暖温带半湿润森林草原-湿润森林棕褐土区带和西藏藏南半干旱凉温带山地灌丛草原与高山草原带，形成一条 EN-WS 向连续的条带病区，分布达 15 个省区，300 多个县（李日邦，1985），其中以黑龙江和陕西最为严重，病区内小麦、玉米和稻米的硒分析量均$<0.025\times10^{-6}$；对西藏克山病区和非病区发硒和尿硒的调查资料也表明：非病区发硒一般在 0.2×10^{-6}以上，病区在 0.12×10^{-6}以下，其间为过渡地带（王五一等，1985）。而且病区粮食不仅低硒，也同时低铜和锌（中国科学院地理研究所化学地理研究室环境与地方病研究组，1985）。

地方性甲状腺肿大病和甲状腺机能亢进（通常称地甲病）是由于人体碘缺乏和碘过剩引起的。甲状腺在调节碘平衡方面起着主要作用，因为碘主要存在于甲状腺内，碘与激素 T_3、T_4（与生长发育，氧消耗，蛋白质合成有关的激素）结合对人体健康发生作用。

研究表明，世界上所有甲状腺肿大病区，水、土壤、植物和动物体碘含量均低。土壤碘主要由岩石补给，由于植物的选择富集作用，一般土壤比岩石含碘高几倍或高一个数量级（表5.2）。降水则主要起淋滤碘的作用，我国降水中碘的含量范围为$0.3\times10^{-6}-3.8\times10^{-6}$，平均$2\times10^{-6}$，海边和内陆地区性差异不大，地甲病主要发生在山区，而且由于淋滤作用，山上发育低碘地甲病即甲状腺肿大病，山下低洼地则发生高碘地甲病如甲状腺机能亢进（朱发庆，1987）。而且，地甲病地区缺碘还伴有缺锌，缺锌不仅造成各种含锌酶活性降低，核酸和蛋白合成功能受损等，也与甲状腺肿大有关；研究还表明，病区除缺碘和锌外，Mn、Cu、Fe 等微量元素和主量元素钙的浓度也不正常（安徽省卫生防疫站等，1987）。

我国已于1989年出版了《中华人民共和国地方病与环境图集》，标志着我国环境科学，包括环境地球化学研究已达到了新的水平。

第四节 人为作用与微量重金属元素的污染

人类活动已动摇了技术时代之前的稳态微量金属地球化学循环，使生物圈各成员正以越来越快的速度摄取大量的有毒金属。人类活动对环境的影响不同于缓慢的地质变化，也不同于某些快速而短暂的扰动事件，人为效应倾向于按指数律增长，因此速度相当惊人，如重金属释入水圈的速率已超过过去5×10^{8}年任何时候所能达到的自然速率；根据IUGS 过去全球变化研究报告(Nriagu et al.,1989)，大气沉降的微量金属元素如Pb、Cd、As、Te 等，已混合到20cm 厚的地表土层中，近400年以来已使这些元素在表土中的含量增加了4倍。表5.9列出了人为与自然排入大气中的某些微量金属排放量，由该表可计算得人为与自然排人大气的微量金属之比分别为：Pb 18；Cd 4.8；Zn 2.3；V 1.7；As 1.6；Hg 1.4；Ni 1.4；Sb 1.0；Cu 0.85；Cr 0.71；Mo 0.66；Se 0.63和Mn 0.08。显然，工业来源的金属排放量或者超过，或者相当于自然排放量，微量金属的区域性循环和全球性循环的途径已明显受到人为作用影响。

表5.9 微量金属的自然排放量和人为排放量（kt/a）

元素	人为排放量*	自然排放量**	总量
As	19	12	31
Cd	7.6	1.3	8.9
Cr	30	44	74
Hg	3.6	2.5	6.1
Ni	56	30	86
Pb	332	12	344
Se	6.3	9.3	16
V	86	28	114

*据 Nriagu and Pacyyna，1986；　**据 Nriagu et al.，1989。

当前环境污染研究中所指的重金属主要为Hg、Cd、Pb、Cr和类金属As等生物毒性

显著的重元素，也指具有一定毒性的锌、铜、镍、钴、锡等。重金属所以造成环境污染的原因在于它不被微生物分解，相反还被生物体选择富集（表 5.4），甚至生物体还将某些重金属转为毒性更大的金属-有机化合物，造成一些公害病，如日本的水俣病和骨痛病就是由于汞和镉污染引起的。70 年代我国湖北恩施发现的脱发脱甲症，是硒中毒的表现，主要原因是不正确燃用当地高硒石煤造成的（毛大钧等，1987）。1972 年在斯德哥尔摩联合国环境保护问题专门会上，列出的最危险的重金属污染物为 Pb、Cd 和 Hg，1980 年又增加 Cu、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Sb、As 和 Se，所以通常研究 Hg、Cd、Pb、Cr 等的污染。以 Pb 为例，瑞典农业大学测定了斯德哥尔摩市中心圣诞公园树轮中的铅浓度，发现自 1960 年起铅含量急剧上升，到 1975 年超过了 20×10^{-6}（图 5.3）。美国加州海岸贝壳中铅浓度自 1984 年起急剧上升，由 0.1×10^{-6} 升到 90×10^{-6}，最高达到 $1\ 800\times10^{-6}$，并且发现在海底沉积物中，水深越大，铅浓度越小，然而附近没有发现污染源，贝壳铅污染应由大气铅降落造成，即与汽车尾气等有关。

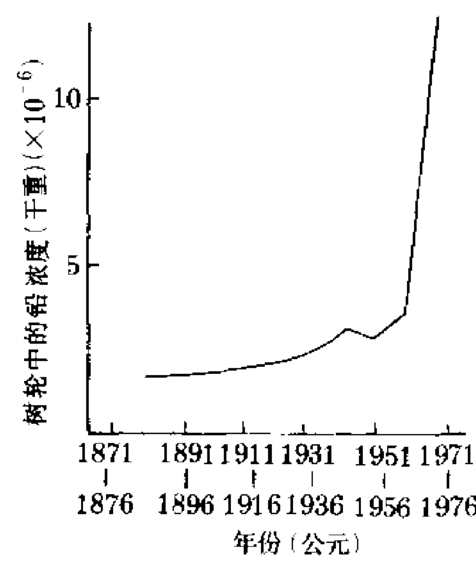


图 5.3 斯德哥尔摩市中心圣诞公园树轮中的铅浓度

在人为作用下进入土壤生态系统的重金属，其性质和数量超过一定限度时，将造成土壤的污染并直接伤害作物，并且由于植物的选择富集进而造成农作物的重金属积累，残毒将祸及人类。同时，土壤生态系统的污染还将导致水系污染而直接危害人类。为此，人们综合研究土壤生物化学指标、土壤与水系的环境联系、农作物效应和农产品卫生质量标准等，用“临界含量”表明土壤所能容纳重金属污染物的最大含量。表 5.10 列出了我国主要土壤类型对镉、铅、铜和砷的临界含量（夏增禄，1992）。

表 5.10 我国主要土壤类型镉、铅、铜和砷的临界含量（$\times10^{-6}$）

土壤类型	Cd	Pb	Cu	As
黑土	1.3	500	230	42
黄棕壤	0.3	575	99	51
红壤	0.6	345	53	47
砖红壤	0.6	342	80	45
灰钙土	2.3	300	110	25
紫色土	0.5	250	70	10
褐土	1.57	300		21

近年来，随着环境污染、人口增长等问题日益严重，刺激农业地学研究使之获得长

足进展。例如，大量研究证实，土壤耕作层中镉含量的增加是长期施用磷酸盐肥料的结果。据报道，英国东南部一个半农业区，自1850年以来，土壤耕作层（0—23cm深）中，镉的含量增加了27%—55%（Jones，1989）。由于土壤和农作物的镉含量呈正比，而农作物又是人类主食中镉的主要来源，因此镉污染受到充分重视，人们设计了一些实验来研究污染效应，如甘肃灰钙土，镉背景值0.184×10^{-6}，做添加镉的实验，当镉浓度>10×10^{-6}（高于临界浓度4倍以上）时，春小麦生长受阻，减产10%；当其浓度>38×10^{-6}时，造成玉米减产10%；对于黄棕壤，南京地区的镉背景值为0.26×10^{-6}，当人为投加镉到25×10^{-6}时，水稻将减产10%。总之，实验结果表明，镉对作物的效应既与土壤类型有关，也与作物类型有关，农作物随土壤镉的投加量增加而减产。也有些作物，一定浓度的重金属量对作物影响不大，甚至有刺激生长的效能，如黑龙江黑土，铅的背景值30.5×10^{-6}，临界浓度500×10^{-6}，当铅浓度为250×10^{-6}—$1\,000\times10^{-6}$时，大豆增产；当铅浓度>$1\,000\times10^{-6}$时，大豆减产；>$2\,000\times10^{-6}$时，小麦减产（夏增禄，1992）。

第六章　微量元素的分析测试技术与数据整理

大量精确数据的迅速积累是近代地球化学发展的重要特征之一。如何快速获得大量精确数据并揭示数据间的内在联系（相关关系、演化趋势）或重要地球化学参数，是微量元素地球化学研究的重要内容之一。本章拟从微量元素的分析测试方法、数据作图、参数计算等三部分进行讨论。

第一节　分析测试方法简述

微量元素分析测试方法的特点是快速、准确、灵敏。由于微量元素量微，或者在一些情况下难以获得充足样品等特点，因此，要求分析测试技术的精确度及灵敏度高，对样品量少或难以获得纯样品的情况下则需要进行“无损”分析。本节重点介绍在微量元素分析测试中所用方法的适用范围、分析灵敏度等，不涉及分析方法的具体技术。

一、方　法

1. X 射线荧光光谱法（XRF 法）

各种元素在受到外界因素激发时可发射出特征 X 射线，这种 X 射线的波长（或能量）与被激发元素的原子序数的平方成正比。在一定条件下特征 X 射线的强度与被激发元素的浓度成正比，这是 XRF 法定量分析的基础（原子特征、X 射线光谱）。XRF 法分析的浓度范围广（0.005%—100%），可直接测定固体、溶液或粉末试样。用于 X 射线荧光光谱分析的样品可为致密块状样品（表面要光滑）；可用熔融法制成固熔体试样，或将样品溶解后经沉淀或离子交换在薄载体（滤纸、薄膜），或加入惰性稀释剂压制成片；植物和生物组织样品一般要经灰化或冷冻、干燥处理变成粉末样。

XRF 法对周期表上原子序数 1—9 的元素一般还无法分析，或测定灵敏度很低；对一些气态元素和原子序数大于 92（U）的元素一般也不能测定。近代 XRF 法分析发展了多道 X 射线荧光光谱仪，采用能量色散技术及半导体检测器，微型计算机用于程序控制、谱图识别、背景扣除、干扰校正及数据处理。目前已制定出一套完整的多元素分析方法，可同时测定多种微量元素，如 Na、Mg、Al、Si、Ga、As、Y、Zr、Nb、Sn、U、Th 等 30 多种主、微量元素，我国区域化探分析中一半以上工作已采用 XRF 法。

XRF 法分析含量高的元素时，相对偏差 2%—5%左右，含量较低的在 10%—20%，当被测元素接近探测限时相对偏差可达 50%以上。对于稀土元素，XRF 法的探测限在 0.5—1μg 之间。

XRF 法分析的一个特殊优点是测定元素的重现性好，已成为对地质分析标样均匀性检查的一种有效方法；在价态分析上也将占一席之地。

2. 电子探针分析

电子探针是运用电子所形成的探测针（聚焦电子束）作为 X 射线的激发源进行显微 X 射线光谱分析（波长和强度），它是建立在 X 射线光谱分析和电子显微镜两种技术之上。

电子探针的分析对象是固体物质表面细小颗粒或微小区域（最小范围直径为 1μm），可测量原子序数 4—92 的元素，感量可达 10^{-14}—10^{-15}g，相对灵敏度一般为万分之 1—5，由于它测量的是一个微区，若按全样品平均计算，其灵敏度是相当高的。

电子探针分析的优点是不破坏样品、制样简单、分析速度快、结果直观，它不仅能给出元素含量，而且由于还可进行扫描分析，因而可直接显示一平方微米至几平方毫米范围内元素的分布状态。

由于上述优点，电子探针在地学中得到广泛应用，主要包括以下方面：鉴定疑难矿物，发现新矿物；分析矿物化学组成的不均匀性，矿物环带结构，例如我们曾对锆石单颗粒晶体中铪的分布进行扫描分析，发现铪含量从晶体内部向边缘逐渐增加。电子探针还用于矿物中固相包裹体成分、固熔体析离体、交代蚀变矿物元素赋存状态（单矿物、类质同象）的分析。作为地质温度计、压力计的矿物成分分析、分配系数等也有广泛应用。

近年来，在电子探针、电子显微镜和质谱仪等现代分析技术基础上发展了离子探针质谱（SIMS），它是用一聚焦很细（1—2μm）的高能量离子束轰击样品，产生二次离子，通过质量分析质荷比进行分析，给出元素含量和同位素比值数据。它的优点是：检测灵敏度高，能测量包括 H 在内的周期表中全部元素，绝对灵敏度为 10^{-15}—10^{-19}g，可检测相对含量为 10^{-6}—10^{-9}原子浓度的微量杂质。它可进行同位素组成分析，精度为 0.1%—1%，样品用量小，消耗样品量为 1ng±。可进行表面和薄膜分析、深度分析（深度分辨率 50—100Å），因此能提供包括轻元素在内的三维空间分析图像。

离子探针质谱在地质上的应用除进行少量样品的微量元素含量分析外，最重要的应用是年代测定。近年来单颗粒锆石的离子探针质谱测定（如澳大利亚 SHRIMP）已发现了地球上最古老的岩石年龄（西澳大利亚砂岩中四颗锆石年龄为 4.1—4.2Ga）。目前，这种分析技术在测定、发现古老岩石年龄信息方面发挥着越来越重要的作用。

3. 中子活化分析

与依据元素的电子结构变化测定其含量的其他仪器分析方法不同，中子活化分析是根据元素的核性质而设计的，它的分析基础是核反应。将样品和标样同时在中子流（一般在反应堆）中照射，使稳定的原子核转变为放射性原子核，然后测量 γ 射线强度而进行定量分析。主要优点是样品用量少，一般几十到一百毫克，甚至可达微克量级；分析灵敏度高、精密度好、准确度高；对周期表中大多数元素的分析灵敏度在 10^{-5}—10^{-13}之间；属非破坏性分析；可同时测量多种微量元素，以仪器中子活化分析为例，一般情况下可测定下列元素：Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Zr、Nb、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu、Au

等。中子活化分析的缺点是给出分析结果的时间长、分析灵敏度因元素而异（表 6.1）。

表 6.1　中子活化分析灵敏度

元素	灵敏度（10^{-9}g）	元素	灵敏度（10^{-9}g）	元素	灵敏度（10^{-9}g）
Na	0.1—1	Zr	10—100	Tb	1—10
Mg	10—100	Nb	1—10	Dy	10^{-4}—10^{-3}
Al	0.1—1	Mo	1—10	Ho	0.01—0.1
K	10^{3}—10^{4}	Ru	1—10	Er	0.1—1
Ca	10—100	Rh	0.01—0.1	Tm	1—10
Sc	1—10	Pd	0.1—1	Yb	0.1—1
Ti	10—100	Ag	0.1—1	Lu	0.1—1
V	0.01—0.1	Cd	1—10	Hf	0.01—0.1
Cr	10—100	In	0.001—0.01	Ta	1—10
Mn	0.001—0.01	Sn	10—100	W	0.1—1
Fe	10^{3}—10^{4}	Sb	0.1—1	Re	0.01—0.1
Co	0.1—1	Te	10—100	Os	1—10
Ni	10—100	I	0.1—1	Ir	0.01—1.0
Cu	0.1—1	Cs	1—10	Pt	1—10
Zn	10—100	Ba	0.1—1	Au	0.001—0.01
Ga	0.1—10	La	0.01—0.1	Hg	0.1—1
Ge	1—10	Ce	1—10	Tl	10—100
As	0.1—1	Pr	0.1—1	Pb	100—1000
Se	10—100	Nd	1—10	Bi	10—100
Br	0.1—1	Sm	0.01—0.1	Th	1—10
Rb	10—100	Eu	10^{-4}—10^{-3}	U	0.1—1
Sr	1—10	Gd	1—10		

中子活化分析包括仪器中子活化分析（INAA）、超热中子活化分析（ENAA）、放射化学中子活化分析（RNAA）等。其中以 INAA 应用最广，它的优点是样品不需进行放射化学分离，仪器中子活化分析的准确度对稀土元素一般可达 5%，精密度 2%—4%，而对于含量很低的微量元素，如稀土元素总含量在 10×10^{-6}以下甚至 1×10^{-6}，并存在 Cr、Co、Sc、Fe 等元素干扰的情况下，INAA 的分析误差可达百分之几十，即使采用超热中子活化分析也难达到分析要求，在这种情况下，需进行放射化学分离以达到去掉干扰杂质、提高待测元素的相对浓度，这是 RNAA 分析技术。

中子活化分析已广泛用于地球岩石、单矿物样品、陨石、宇宙尘等样品的微量元素分析及环境样品分析和本底调查等。

4. 等离子体光谱和质谱法

电感耦合为激发源、原子化装置或离子源的一类新型光谱分析法。目前，在微量元素分析中常用 ICP 原子发射光谱法（ICP-AES）和 ICP 质谱法（ICP-MS）。主要特点是：ICP 光谱法比经典光谱法有较高的检出限，特别是对于难熔元素和非金属元素更优于经

典光谱法。其分析精密度（百分相对标准偏差RSD%）一般小于10%，分析准确度（系统误差）一般不大于10%。干扰水平低、准确度高，如采取化学预处理可进一步提高检出能力和选择性，减少基体效应。ICP光谱法还具有线性分析范围宽的特点，多数场合可达4—6个数量级，因此可用一条标准曲线分析从痕量到较大浓度的样品。具有同时或顺序多元素测定能力。由微型计算机控制的多道固定狭缝式和单道扫描式ICP发射光谱仪，每个样品分析仅需要1min。不难看出，干扰水平低、精密度好、线性分析范围宽，同时或顺序多元素测定能力强、分析速度快是ICP光谱的主要优点。

1976年，ICP光谱法主要用于金属合金分析，此后在地质样品分析中的应用越来越广泛。我国自80年代开始在地质地球化学分析中逐渐应用和发展了ICP光谱分析，特别是对火成岩、变质岩、火山岩的稀土元素及其他微量元素分析并发表了大量数据。以稀土元素为例，Lu、Yb、Eu、Y在水溶液中的检出限均小于1ng/ml，其余稀土元素几乎都在1—10ng/ml之间，一克样品经化学处理后制成10ml溶液，其稀土元素检出限如下：（单位$\times10^{-6}$）La 0.03，Ce 0.12，Pr 0.11，Nd 0.08，Sm 0.07，Eu 0.009，Gd 0.04，Tb 0.04，Dy 0.02，Ho 0.02，Er 0.02，Tm 0.02，Yb 0.005，Lu 0.003，Y 0.01。不难看出，对于一般地球化学样品，取一克样品可测出15个稀土元素含量，但对一些稀土元素总含量低于10×10^{-6}的样品则必须加大取样量，减少最后待测溶液体积并解决由此带来的技术问题。因此，将化学分离富集技术与ICP-AES法相结合，可高质量给出地质样品中微量元素分析结果。

等离子体质谱法（ICP-MS）是80年代发展的一项新的分析技术，该方法是将等离子体作为质谱分析的离子源。ICP-MS除保留了ICP光谱法的优点外，还有以下优点：光谱干扰比ICP-AES小；可在大气压下连续操作、分析速度快，避免了火花质谱法高真空和不连续操作的困难；比ICP-AES具有较低的检出限，特别是不同元素的ICP-MS检出限差别很小；其测定灵敏度比等离子体光谱法高出1—2个数量级。表6.2列出了若干元素的检出限并与ICP-AES作了对比。ICP-MS还可以进行同位素比值测定，这是ICP-AES无法相比的。

表6.2 若干元素的ICP-MS检出限及与ICP-AES的比较（ng/ml）

离子	ICP MS	ICP-AES	离子	ICP-MS	ICP-AES
^{7}Li	0.4	857	^{75}As	0.1	53
^{24}Mg	0.2	0.15	^{85}Rb	0.2	37 500
^{27}Al	0.3	23	^{88}Sr	—	0.42
^{52}Cr	0.1	6.1	^{107}Ag	0.1	7
^{55}Mn	0.06	1.4	^{114}Cd	0.2	2.5
^{56}Fe	0.5	6.2	^{138}Ba	0.2	1.3
^{57}Co	0.1	6	^{202}Hg	2.0	25
^{63}Cu	0.2	5.4	^{208}Pb	0.2	42
^{64}Zn	2.0	1.8	$^{270}UO_2$	0.05	250
^{67}Vo	0.3	5			

稀土元素分析是ICP-MS的重要研究领域之一，检测限可达0.000$X\times10^{-9}$—0.00$X\times10^{-9}$。许多学者致力于地质样品酸分解后溶液的直接测定。平田等（1988）将HF+$HClO_4$酸分解岩石样品后的溶液分别用内标法、离子交换法和基质校正法等进行稀土元素测定，并与目前作为稀土元素分析比较标准的同位素稀释法结果比较（如热离子源质谱同位素稀释法（TIMS-ID），内标法的镨、钕、钐、铕、钆、铽、钬和镱相对偏差低于5%，La、Ce、Er为5%—10%，Lu约10%；基质比较法与内标法结果相当或低于内标法的误差。阳离子交换分离基质元素或加入内标元素则相对误差一般在5%以内。

5. 同位素稀释质谱法

同位素稀释质谱法是用一种与探测元素的天然同位素组成有区别的稳定同位素（稀释剂）作为指示剂与待测样品混合并平衡后，用质谱测定同位素组成的变化，获得样品中元素含量。因此，这种方法首先要有稀释剂，它是一把“尺子”，其浓度和同位素组成必须准确标定。

目前，同位素稀释质谱法具有任何其他方法不能相比的高精度、高灵敏度和选择性；不受其他元素干扰；当达到同位素均匀化后，不需要对稀释剂和正常元素的混合物作定量回收。该方法所需样品量少，一般50—100mg，因而也适用于单矿物分析。对于稀土元素，在离子流稳定时，同位素比值在0.1—10.0范围内，精确度为0.1%；当有未知量的同量异位素干扰时为0.25%—0.5%，当离子流达不到正常精确度要求或同量异位素干扰>20%时，精度降到5%。

同位素稀释质谱法适用于有两个以上天然同位素的所有元素，只要能得到富集该元素的某一同位素稀释剂就可以应用这种方法。例如稀土元素Pr、Tb、Ho、Tm只有一种同位素，不能应用同位素稀释质谱法，其余十个稀土元素可用同位素稀释质谱法测定。

同位素稀释质谱法的分析速度慢，一般一个元素分析需1—2h。由于一般质谱实验室多是用于地质年代学测定，因此，要想快速获得大量精确数据，此法是难以满足的。另外，稀释剂的浓度可能随时间而改变（由于水分的蒸发），或被测元素与稀释剂未完全混合以及加入的稀释剂量不适合等都会造成分析误差。目前，只有在特别需要高精度、灵敏分析和作为其他方法的最后校准时才采用同位素稀释质谱法，它是同位素年代学测定不可缺少的。

二、微量元素分析精度的重要意义

在利用微量元素进行地球化学过程探讨时，其含量数据测定精度是很重要的。Arth（1976a）曾列举了一个很有说服力的例子：有甲、乙两个实验室对一均匀的玄武岩体进行Rb、Sr含量测定，甲实验室测定精度高，Rb、Sr含量分别为$5.0\pm0.1\times10^{-6}$，$150\pm3\times10^{-6}$；乙实验室分析精度较低，Rb、Sr分别为$5\pm4\times10^{-6}$，$150\pm30\times10^{-6}$。据地质观察，距该玄武岩体不远有一均匀的英安岩岩体，甲实验室对英安岩岩体Rb、Sr含量分析结果为$35\pm0.7\times10^{-6}$，$500\pm10\times10^{-6}$；乙实验室分析值为$35\pm4\times10^{-6}$，$500\pm100\times10^{-6}$。根据地球化学资料，该英安岩可能由两种成因过程形成：一是在深部由成分上与玄武岩类似的岩石经部分熔融形成，残余物为等量的石榴子石和单斜辉石；二是由玄武岩

浆分离结晶作用形成，结晶相为等量的斜长石和单斜辉石。用上述两种过程模型（部分熔融和分离结晶作用）进行计算，用 Sr-Rb 作图（图 6.1），由图可见，对于分析精度高

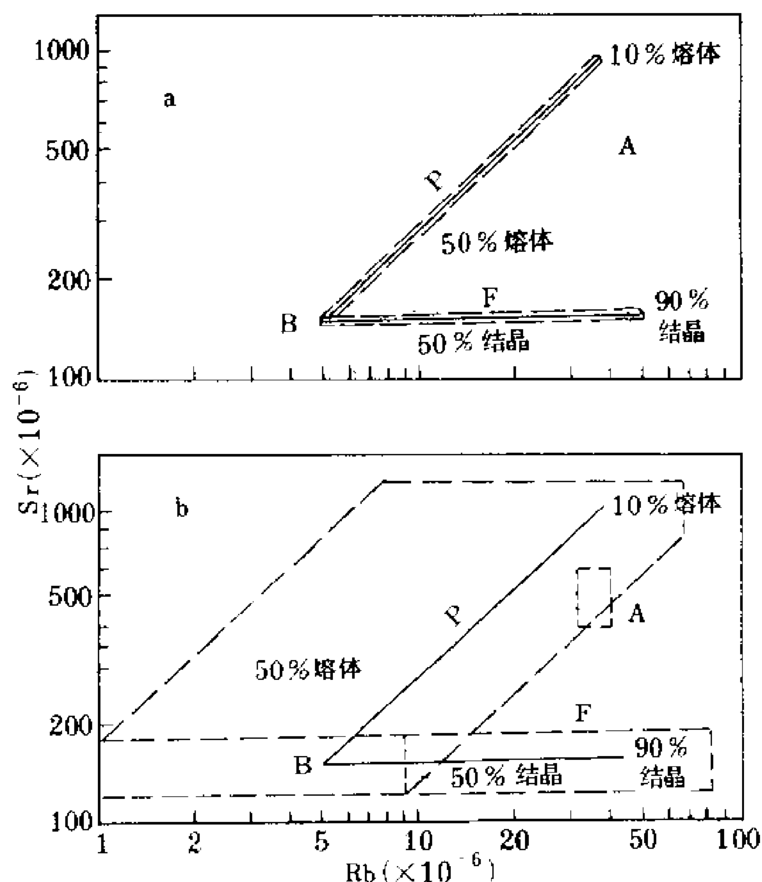


图 6.1　分析测试精度对判断岩石形成过程的影响

(Arth，1976a)

A. 英安岩；B. 玄武岩；P. 部分熔融模型；F. 分离结晶模型

的甲实验室所提出的两种机制对英安岩都不适合，英安岩的数据投影落在两种计算区之外，而分析精度低的乙实验室的数据表明，英安岩是由玄武岩部分熔融形成。这个实例表明，对于同一样品，由于所采用分析方法对微量元素分析的精度和灵敏度有高低，可以得到明显不同的结论。

第二节　微量元素分析数据的地球化学图解法

在用上述各种分析方法获得微量元素在大量分析数据后，如何简单、直观地从这些数据中“提取”重要的地球化学信息，图解法是首选途径。

图解法又称协变图解（Variation diagrams），是通过各种微量元素地球化学变量（一般是元素浓度或浓度比值，或同位素比值）之间在各种图解中的相互关系，探讨岩石的分类、演化或成因等问题。例如，如果两岩石从母体物质中发育的程度和时间是有顺序的（即演化关系），则它们之间的变化应是“平滑”的。一般说来，协变图解多采用相对

独立的变量（如岩浆岩侵入的时间或顺序，SiO_2 百分含量等）和相依变量（如岩浆岩中除 Si 以外的其他氧化物、微量元素等）构成横坐标与纵坐标作图。变量（参数）的选择在很大程度上依赖于所要达到的目的，变量的选择要适当，如元素-元素（浓度）图；比值-比值图解；直角坐标系（两组变量）、三角图解（三组变量）；对数-对数图解及半对数图解等，其目的是在一图解中尽可能"容纳"更多的信息量和更清楚地显示变量之间的关系。目前，在微量元素地球化学研究中常见的图解主要有以下几种类型：

1. 常量元素-微量元素图解

这种图解一般包括两种类型：一是选用样品中较为稳定的主元素变量 SiO_2 为独立变量，微量元素则是随 SiO_2 含量的改变而变化，这被称为哈克图解。在这种图解中，一般氧化物随 SiO_2 含量改变而呈线性变化，这为不同成分岩浆混合或岩浆分异过程中成分变化的计算提供了依据（图 6.2）。

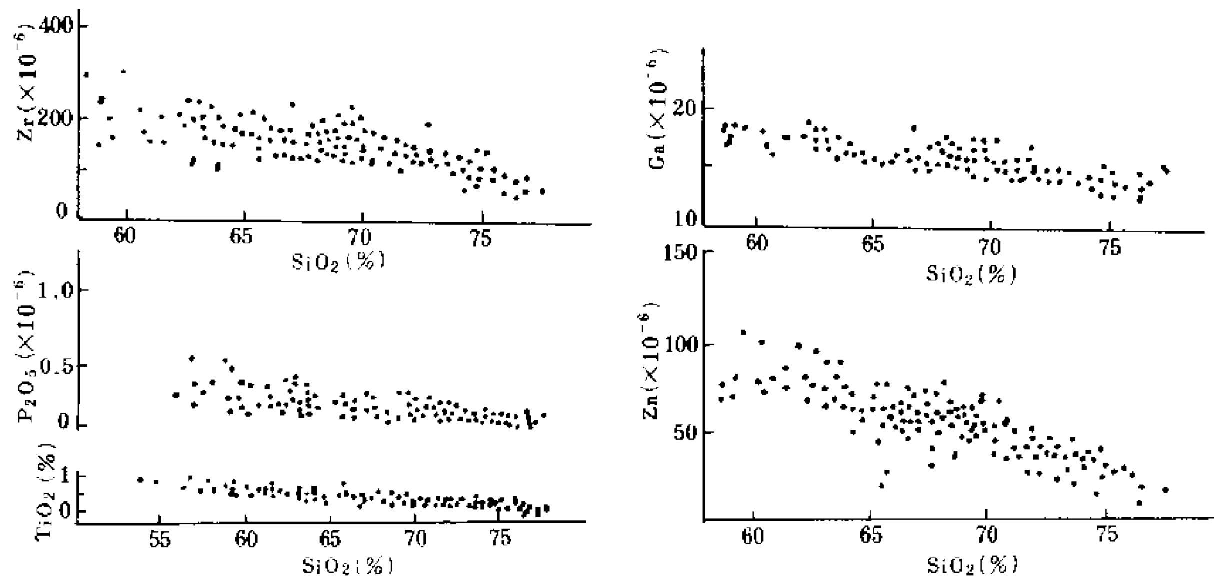


图 6.2　花岗岩类微量元素含量变化的哈克图解

第二种是依据微量元素地球化学行为，选择主要是在晶体化学上与之相似的常量元素（它们之间常发生类质同象置换关系）作图，常见的有 K-Rb、Mg-Li、Al-Ga、Ca-Sr 等图解。这种类型图解对探讨岩浆演化有重要意义，例如，K/Rb、Mg/Li、Al/Ga、Ca/Sr 等比值随岩浆分异程度增加而系统降低，因此，在这些图解中可清楚显示岩浆演化趋势（见本书第三章图 3.16，图 3.15）。

2. 微量元素-微量元素图解

主要包括以下两种类型：

a）地球化学性质相似的微量元素图解：最常用的是选择以下地球化学性质相似的元素对作图，如 Ti-Cr、Cr-Ni、Th-U、Co-Ni、Sr-Ba、Zr-Hf、Nb-Ta、Rb-Sr 等。这些图解一般用于岩浆演化、变质作用、成岩构造环境等研究，这些元素的选择取决于所研究

的过程，例如，在进行变质岩原岩恢复时，所选择的是不活动元素对。如Cr-Ti、Ni-Ti、Zr/Ti-Nb/Y 等，而对于岩浆分异演化程度的探讨则主要依据在岩浆结晶分异过程中固-液相之间分配性质，如强不相容元素或亲湿岩浆元素 Nb、Ta、Rb 等。

b）地球化学性质截然相反的微量元素图解：一般是采用强不相容元素或亲湿岩浆元素对岩浆元素作图，如 LREE（Ce、La、Sm）对 Cr、Ni、Co 等作图，由于它们相反（或差异较大）的地球化学行为，在图解中构成不同形态的曲线（水平线、斜线、双曲线等），这主要用于岩浆岩成岩过程的鉴别（图 2.15—2.17，2.21，2.22）。

用挥发元素对不挥发元素作图是本类型图解中的另一种构图途径，这在月岩研究中应用较多，如 K-Ba、Rb-Ba、K-Zr、K-La，在这些图解中 K、Rb 是挥发性元素，La、Zr、Ba 是不挥发性（难熔）元素，这些图解可以清楚地将月岩与地球岩石区分开［月岩富不挥发（难熔）元素］；揭示月岩的形成机理（如在上述图解中月球高地岩石构成明显的线性关系，表明月球高地岩石是由高地玄武岩、斜长辉长岩或高钾 Fra Maura 和高铝玄武岩等岩石端元的混合）。陨石中挥发与不挥发元素图解提供了其凝聚过程的资料。

3. 地球化学参数图解

由微量元素与微量元素、或微量元素与常量元素所构成的元素组，常常是某些地质地球化学过程的灵敏指标，因此，选择恰当的微量元素地球化学参数作图可收到较佳的效果。例如，Tb/Ca-Tb/La 图解，其中 Tb/La 反映了成矿溶液的分异演化程度，Tb/Ca 则反映了混染程度，因此，在 Tb/Ca-Yb/La（图 3.37，图 3.40）图解中可以限定某些典型热液矿物（如方解石/萤石）的形成环境（沉积、热液、伟晶岩等）。利用微量元素进行成岩模型探索时，常用亲湿岩浆元素（H 元素）与亲岩浆元素（M 元素）作图（La/Sm-La、Th/RE-Th、K/Rb-Sr、$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr、Ce/Yb-Eu/Yb 等。在变质岩原岩恢复研究中以不活泼元素或对次生变化不敏感的元素对（组），如 Zr/Y-Ti/Y、Ti/Y-Ti、Zr/Y-Zr 等，在这些图解中沉积岩和火成岩投影在不同的区域，因而可互相区别。

此外，也可以采用地球化学性质相似的微量元素浓度或浓度乘积作为参数作图，如 Ti+V、Co+Ni、Zr+Nb+Sr、Li+Rb、Sr+Ba 等。除常用直角坐标外，也有三角图解，如 F-Sr+Ba-Li+Rb（图 3.52）；$\sum$La-Nd-$\sum$Sm-Ho-$\sum$Er-Lu 等。这种方法扩大了在一个图解中的信息量，而三角图解更便于在一个图解中对更多样品同时进行比较。

4. “标准化”作图法

这是近年来在微量元素地球化学研究中较为流行的作图方法。所谓标准化（Normalized）是基于某种理论模式或某种特定的研究目的而设计的。如球粒陨石标准化（Chondrite-normalized）作图就是最典型的例子之一，它是稀土元素地球化学研究中最基本的图解形式（即增田-科里尔图解）。这种图解是基于地球初始物质与球粒陨石相类似这一前提而提出的，这种图解的对数形式（如图 4.4，图 4.5 等）构成直线，某些元素如 Eu、Ce 因特殊地球化学行为而偏离直线的程度 Eu/Eu*、Ce/Ce*（异常）以及直线的斜率（La/Sm、La/Yb、Ga/Yb）是反映成岩过程特征的重要参数。

以原始地幔成分为标准的 NAP 图解（Normalized abundance pattern）与球粒陨石标准化图解类似，在玄武岩类岩石研究中常用，有的学者以单元素为标准进行标准化作图，

如以 Yb 为标准（Dupuy et al.，1984），以 Nb 为标准（Myers et al.，1989）它们用于地幔类型识别（详见本书关于地幔地球化学演化，图 4.24）。

在成矿作用研究中最常用的标准化作图是以典型无矿化岩石为标准，在这种图解中根据某些元素的“富集”或“亏损”确定成矿与成矿过程的标志元素，如对智利铜矿的研究，在这种图解中 Mn、Y 明显为亏损元素（图 3.54，图 3.55），因此，可选择这两种元素作为含矿与不含矿岩石的判别标志。对土耳其斑岩铜矿、美国科罗拉多斑岩铜矿的研究也是较典型的实例。

在花岗岩类成岩构造环境研究中采用理想的洋脊花岗岩（ORG）标准化，以区分不同构造环境形成的花岗岩（图 3.69）。

“标准化”图解的另一种形式是在直角坐标系中选用主、微量元素种类、含量的坐标量度单位等完全一致，将要讨论的对象（岩石、矿石等）的有关元素含量按图解中顺序投影，分别对应于纵横坐标，如果两类岩石（或矿石等）相似或具有成因联系，它们的投影应沿 45°对角线分布。例如，将太阳光球元素丰度与 I 型碳质球粒陨石相应元素丰度对比，它们均分布在 45°对角线或近两侧，由此得出太阳系元素丰度可用 I 型碳质球粒陨石代表，赵振华（1980）曾用此种作图法研究华南变质岩与花岗岩成因关系。

应该指出，在各种形式的“标准化”作图中，“标准化”值是作为纵坐标，而横坐标的选择则多种多样，往往不是元素浓度或比值，而是与之有密切关系的变量，例如，在稀土元素的球粒陨石标准化图解中，横坐标是将稀土元素按原子序数由小到大排列（等距离），或按离子半径倒数值排列（不等距）。目前较多用的是按元素的不相容程度排列，即从左到右元素不相容程度降低，如依次为 Rb、Ba、Ta、Nb、Ce、Hf、Zr、Sm、Y、Yb。在天体化学研究中，横坐标常按挥发性增加顺序排列，如 Zr、Hf、Sc、Ti、Th、Al、Ta、Ca、Ba、Sr、U、V 或 Re、W、Os、Ir、Mo、Ru、Pt、Ni、Co、Fe、Au、As、S、Tl、Bi 等。有的横坐标是某一种重要变量，如 SiO_2（哈克图解）、时间；有的则是距离、深度（水平或垂直地质剖面）。

纵、横坐标的量度除常用算术级外，对数坐标（半对数或双对数）也较普遍。对数坐标的作用一是缩短变量的变化范围，二是可使变量关系简单化，如指数关系可变为直线关系。

“标准化”作图法的原理也常见于微量元素地球化学参数计算中，与同位素地球化学参数相似（如铷-锶同位素中的标准为 BABI 等，氧同位素为 SMOW，Sm-Nd 为 CHUR 等），许多微量元素参数计算常引入某一标准（模式成分），计算相对于该标准的正、负偏离（或称异常）。

5. 图解中“目标”区域的圈定

各种微量元素地球化学图解基本上有如下几种目的：探讨变量之间的关系（如相关关系、演化关系）；“目标”判别，如模型识别（根据所选变量在图解中构成的曲线形态判别部分熔融、分离结晶、混合模型等）。此外，在图解中圈定出目标标准区域，如变质岩原岩恢复研究的正、副变质岩标准区域；成矿作用中的含矿和不含矿区域的划分；成岩构造环境等。

对于变量之间相关关系、演化关系的讨论是通过数学模型模拟（如多元统计分析、模

糊数学模型等)。而标准区域的圈定则基本遵循理论模型计算与经验相结合而确定，例如在花岗岩形成构造环境的皮尔斯（Pearce）判别图解中，不同构造环境（如板块内部与洋中脊）之间的分界就是按部分熔融和分离结晶作用模型进行计算后得出成岩轨迹线（图3.71中的c-d线），同时结合已知典型岩体（其构造环境已由野外地质观察确定无疑）在图中的分布所确定的。因此，由于实际地质作用的复杂性，图解中的判断区域往往有一部分发生重叠，消除或缩小判别区域（如正、负变质岩）的重叠区的途径是提高理论模型的“精度”（减少“近似”计算），或尽量选择足够多的、具有统计意义的样品进行投影。

6. 使用各种地球化学图解应注意事项

各种图解都是基于不同的研究体系和目的，有的图解还有一定的假设或前提条件。因此，在应用各种图解时首先应了解图解所适用的体系、目的、前提条件等。例如，在岩石形成构造环境判别图解中，对于不同类型的岩石（基性岩、花岗岩、沉积岩）分别有相应的图解，不能用玄武岩的构造环境图解去判别花岗岩。由于构造环境判别的前提是地幔不均一性，太古宙时地幔不均一性的有关资料积累较少，因此，构造环境的判别图解基本适用于显生宙以来的样品。

由于单一图解的局限性，在实际应用过程中如有可能，要综合运用不同类型的图解，如果不同类型的图解都得出相同（或大部分相同）的结论，这种结果是理想的。

第三节　微量元素地球化学参数的选择与计算

图解法形象、直观地显示了元素（或样品）之间的关系，或某些理论模型，地球化学参数则定量地描述了元素（或样品）之间或某些地球化学过程之间的关系。参数的选择决定于研究目的和对象。

一、地球化学过程的微量元素参数

岩浆分异演化特征是岩石学、矿床学家关心的问题之一主要选择地球化学性质非常相似的元素对作为岩浆分异程度的指标，这两种元素在岩浆分异演化过程中的特征差异只是在晚期，即高分异程度时才显示出来，对微量元素来说，主要是在固相（结晶相）和液相（残余熔体或流体）之间的分配系数差别。常用的分异结晶参数有K/Rb、Nb/Ta、Zr/Hf、Ba/Sr、Th/U、Ni/Co、La/Yb等，它们的比值随岩浆分异程度增加而降低。相反，Ga/Al、Rb/Sr、Li/Mg等比值增加。

二、地球化学环境

主要指氧化还原条件，目前主要采用的是变价元素，如V（V^{3+}，V^{5+}）、Eu（Eu^{2+}，Eu^{3+}）、Ce（Ce^{3+}，Ce^{4+}）的比值。如Eu/Eu*、Ce/Ce*是常见的。它们表示稀土元素Eu、Ce在以球粒陨石或其他某种岩石作标准时，与其理论含量（Eu*，Ce*）相比较亏损与富

集的程度，其计算原理如图 6.3。按理论模型，岩石的稀土元素球粒陨石标准化值对数应为一直线，但实际上在 Ce 和 Eu 处常出现"峰"或"谷"，"峰"为正异常，"谷"为负异常。Eu^* 和 Ce^* 的计算与相邻稀土元素有关，对于 $Eu^* = \sqrt{Sm_N Gd_N}$，式中 N 为标准化值，$Eu/Eu^* = Eu_N/\sqrt{Sm_N Gd_N}$，如此值>1 则为正异常，表示 Eu 富集；<1 则为负异常，表示 Eu 亏损。有的用 $\delta Eu = Eu/Eu^* - 1$ 表示，此值为正值表示正异常，为负值表示负异常。Ce/Ce^* 的计算与 Eu 类似，但由于分析中常常不能获得镨含量，因此常用 Nd 代替 Pr，并

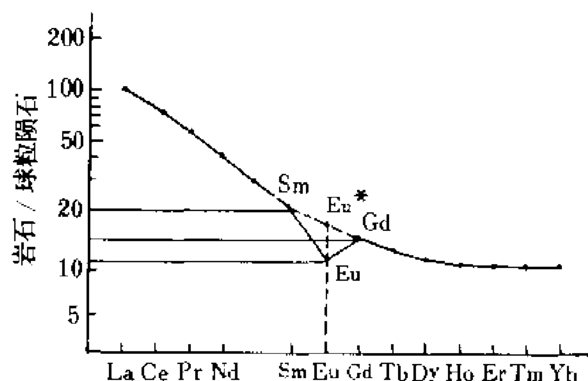


图 6.3　Eu 异常值计算图解
（赵振华，1985）

提出如下公式（Elderfield，1982）：$Ce/Ce^* = \lg 3Ce_N/(2La_N + Nd_N)$，在以北美页岩为标准化值时，此值>−0.10 为还原环境，<−0.10 时为氧化环境。

应该指出的是，讨论某种地球化学问题时，如含矿性，常用几个性质相似的微量元素浓度相加或相乘，来"强化"其一种参数的作用，如 Li+Rb、Sr+Ba、Zr+Nb+Sr、Cr+Ni、Ti+V 等，它们可分别构成一个参数，参与对含矿性、岩石分类等问题的讨论。

第四节　微量元素地球化学研究方法论

近代地球化学研究的迅速发展与整个地球科学领域一样，在研究方法上已脱离了传统的将今论古还是将古论今的方法之争，进入模式化阶段。在数、理、化等自然科学中很多原理、规律可以用数学公式表达，但在地学中，很多原理不能用数学公式表达，而是用文字或图表表述，即模式原则（Model theory）。所谓模式的基本含义应是对自然界复杂变化的高度概括，即是对于现实世界事物、现象、过程或系统的简化描述，或其部分属性的模仿。它是指某种过程、作用或物体的标准形式，是在同一类过程、作用或物体大量实验、观察所获大量资料基础上综合、概括出来的。例如矿床模式、成岩模式、地壳演化模式、壳幔循环模式等。一个较完善的模式建立要经过建立体系→获取信息→确定制约条件和过程机制→模式分析（正演、反演）等一系列过程。在科学发展的初期，观察一般是零星的、随机的。随着科学的发展，研究方法也进入一新阶段，在工作之初应在分析现有资料基础上作出假设或工作假说（Working hypothesis），然后在实际研究工作过程中根据所获得的观察资料对原假设按工作模式进行演绎、推理，反复进行修正，将观测事实的不完全之处进行补充，使模式或结论更加逼近实际。这就是说，不能仅根据事实，还应有模式，避免用局部代替整体，"瞎子摸象"。模式的建立涉及体系、信息、制约等过程[①]。在模式（模型）原则中，最常用的研究方法是系统方法，即把研究对象作为

① 朱炳泉，1985，同位素体系理论。

系统，或体系，“从系统和要素，要素和要素，系统与环境之间的相互关联和相互作用关系中加以综合而精确考察，以寻求最佳答案”。

体系：或称系统，通常指“以一定方式联结的要素所构成的具有新质的整体”。例如岩石、矿床、地质、地球化学过程等，以及为研究这些体系的变化而采用的示踪物质体系，如微量元素示踪体系、同位素示踪体系等。对于所研究的体系（或系统），如果人们对系统的结构不了解，而且又不能直接观察其内部状态，这种体系相当于一个不能打开的黑色箱子，称为“黑箱”，如地球就可作为一个“黑箱”体系。当我们经过一系列研究，对黑箱有了确定认识后，“黑箱”可转变为“白箱”。但实际上许多体系是不同程度地处于“黑箱”与“白箱”之间，即“灰箱”。在地质、地球化学研究中，我们面临的地球及在地球中发生的各种过程是一个复杂的巨系统，它漫长的时间及能量特征是难以在实验室模拟的。因此，探索地球及其地质、地球化学过程这个形形色色的“黑箱”或“灰箱”，示踪体系研究是其重要途径之一。其中示踪体系的基础理论研究最为重要，如微量元素示踪体系本身在地质、地球化学过程中的变化规律、不同类型微量元素的选择、示踪体系适应对象、范围和限制、不同体系之间的组合（如与同位素示踪体系的组合）等，是微量元素地球化学最基本的理论内容。

信息：在上述示踪体系研究中，地质、地球化学作用所产生的变化（如同位素、微量元素组成变化），称为信息源。如何从体系中获得这些信息源是信息研究中最主要目的。常常选择一种体系作为标准体系或参考体系，例如，在同位素体系中，将原始地幔作为参考体系，将钕、锶同位素测量值与之比较，其相对偏差更能反映地幔的演化特点。在微量元素理论中如直接用稀土元素，由于元素丰度的偶数规则使得数据分布呈锯齿状，增田-科里尔方法用球粒陨石作标准将数据标准化，并以对数值对原子序数作图，消除了锯齿状分布，形成平滑直线，直线的斜率（轻、重稀土元素比值）以及某些稀土元素（如Eu、Ce）由于其地球化学特殊性质偏离直线，出现异常（富集或亏损），这些特点对探讨岩石、矿床成因以及地壳演化等都具有重要意义，从而积累了大量地球化学信息。在上述例子中，稀土元素含量测定值属反射信息。

制约：地球化学的各种模式或理论是在一定的或一系列条件下得出的。地球化学研究获得的地球化学信息按照不同的理论可分别给出相应的制约，例如地球平均热流制约地球中K平均含量上限应小于440×10^{-6}；根据岩石锶、钕、铅同位素组成可对其源区物质给出限制，例如，低$^{87}Sr/^{86}Sr$和高$^{143}Nd/^{144}Nd$值（与球粒陨石均一储源CHUR相比）的源区应属亏损地幔。又如在微量元素地球化学研究中，如一种岩石是由分离结晶作用形成，根据瑞利分馏定律$C_1^i/C_0=F^{D-1}$，在$D=0$极端条件下，即微量元素i全部保留于残余熔体中即可得$C_0/C_1^i=F^{-1}$。在这个极端式于中可分别对源区中和熔体中微量元素i的浓度给出限制。由于F不能为零，而C_0^i在一般情况下是地球上常见的各种岩类，因此如果获得的C_1^i值很大，就限制了C_0^i不是一般的普通源，而是特殊的源，例如交代富集地幔。由于具体地质、地球化学过程的复杂性，从一个角度（一种信息）给出的条件制约往往具有片而性（例如，仅根据锶同位素或稀土元素组成）。因此科学的合理的制约应是多重的，或是联合制约，这在前面所举的多种例子中，例如锶-钕-铅同位素体系制约，微量元素-同位素联合制约等，都是多重制约。在岩石形成构造环境的制约中，采用不同微量元素的不同图解，综合给出结论也属多重制约。

建立模式：在过程机制判定后即可建立模式，模式的建立要经过过程的反演、模式分析。例如，在成岩模型建立后，要进行计算，这种计算是基于过程机制，由此所获得的数据，属于模式参数。将模式参数与实测值进行比较，如果基本一致，可以认为模式合理，如不一致，应进一步改变模式参数；如相差甚远，就应改变过程机制。例如，在成岩模型计算时，改变源区成分，或改变矿物成分，或改变成岩机制（部分熔融、分离结晶、混合等）等（详见本书第二章第七节）。

主要参考文献

奥贝尔，H.，潘塔，M.，1977，刘铮等译，1982，土壤中的微量元素，科学出版社。

曹荣龙，1993，白云鄂博铁-稀土矿床的物质来源和成因理论问题，第五届全国矿床会议论文集，179—182，地质出版社。

陈静生等，1990，环境地球化学，125—136，325—335，海洋出版社。

从柏林，1980，岩浆活动与火成岩组合，41，地质出版社。

多布罗沃利斯基，B. B.，1983，朱颜明译，1987，微量元素地理学，44—75，202—220，科学出版社。

刘从强等，1992，压力对稀土元素分配系数相对变化的影响——以宽甸汉诺坝玄武岩中巨晶矿物为例，地球化学，1，19—33。

刘东生，1980，环境质量与环境地球化学研究，环境质量研究进展，3—11，贵州人民出版社。

刘东生，1985，黄土与环境，247—249，科学出版社。

刘北玲等，1988，低μ值地幔的存在及其意义——一种解释壳幔系统中U—Pb体系演化的新观点，科学通报，12，327—331。

刘铮，1983，微量元素在我国农业中的应用，土壤养分、植物营养和合理施肥（孙义主编），92—110，地质出版社。

侯德封，1958，地层的地球化学概念，3，68—71，地质科学。

李昌年，1992，火成岩微量元素岩石学，94—120，中国地质大学出版社。

李文达译，1987，稀土元素在矿床研究中的应用，192—202，地质出版社。

勒斯勒，H. J.，朗格，H.，1972，卢焕章、徐仲伦译，1985，地球化学表，277—299，科学出版社。

毛大钧等，1987，高硒石煤风化及燃烧导致硒中毒的初步研究，环境地球化学与健康（我国第三届环境地球化学与健康学术讨论会论文集），16—17，地震出版社。

欧阳自远等，1976，海南岛玻璃陨石中某些微量元素组成，地球化学，2，144—147。

欧阳自远，1988，天体化学，56—57，79，299—304，328，科学出版社。

裘愉卓、王中刚、赵振华，1981，论稀土铁建造，地球化学，3，220—230。

石弘之（日），1988，张坤民、王伟译，1991，地球环境报告，168，中国环境科学出版社。

孙贤鉥，1987，地幔演化模式的一些地球化学约束，支霞臣译，1990，痕量元素地球化学译文集，172—183，地质出版社。

涂光炽，1984，地球化学，190—266，326—357，上海科学技术出版社。

涂光炽，1987，层控矿床地球化学，二卷，154—155，科学出版社。

王仁民等，1987，变质岩原岩图解判别法，31—38，113—118，地质出版社。

王中刚、于学元、赵振华，1989，稀土元素地球化学，科学出版社。

温琰茂等，1985，四川盆地土壤中锌、硼的含量分布及其农业化学地理分区，化学地理研究文集（中国地理学会化学地理专业委员会编），37—48，科学出版社。

吴家珍等，1985，五台山地区前寒武纪变质岩的稀土元素地球化学特征，地球化学，3.，114—125。

吴月照、潘懋，1993，中国东部玄武岩地区及土壤元素含量变化规律研究，环境科学进展，55，26—36。

夏增禄，1992，中国土壤环境容量，174—178，地震出版社。

杨林章、孙小华，王德健，1993，开创生态环境科学研究的新局面，土壤，25，4，191—195。

叶连俊等，1964，华北地层震旦系、寒武系、奥陶系化学地史，地质科学，3，211—229。

翟明国，1983，清原太古代花岗-绿岩带及其地球化学研究，国际前寒武纪地壳演化讨论会论文集，地质出版社。

支霞臣，1987，痕量元素地球化学译文集，48—66，地质出版社。

支霞臣，1990，六合-仪征第三纪大陆碱性玄武岩微量元素地球化学，岩石学报，2。

郑永飞，1993，锇同位素示踪板块俯冲，当代地质科学前沿——我国今后值得重视的前沿研究领域（肖庆辉主编），

299—301，中国地质大学出版社。
张 旗，1990，如何正确使用玄武岩判别图，岩石学报，2，87—93。
张克明、白（乃）彬，1989，中国"硒与健康"数据库应用研究，环境科学学报，9，1，42—47。
张晓平，1994，西藏土壤环境背景值的研究，地理科学，14，1，49—55。
中国科学院地球化学研究所，1979，华南花岗岩类地球化学，科学出版社。
中国科学院南京土壤研究所，1986，中国土壤图集，中国地图出版社。
朱发庆，1987，土壤碘的来源及其与我国地甲病分布规律的关系，环境地球化学与健康（我国第三届环境地球化学与健康学术讨论会论文集），5—7，地震出版社。
周新华、朱炳泉，1992，中国东部新生代玄武岩同位素体系和地幔化学区划（刘若新主编），中国新生代火山岩年代学与地球化学，366—389，地震出版社。
周永章，1990，丹池盆地热水成因硅岩的沉积地球化学特征，沉积学报，8，3，75—76。
赵资奎、叶捷、李华梅、赵振华、严正，1991，广东南雄陆相白垩纪—第三纪交界恐龙灭绝问题，古脊椎动物学报，29，1，1—20。
赵振华、王一先，1981，西藏南部花岗岩类稀土元素地球化学，地球化学，1。
赵振华，1982，稀土元素地球化学研究方法，地质地球化学，1。
赵振华，1984，微量元素地球化学（涂光炽主编），190—267，上海科学技术出版社。
赵振华、陈南生、董振生、钱志鑫，1985，西藏南部聂拉木—冈巴地区奥陶纪—老第三纪沉积地层稀土元素地球化学，地球化学，2，123—133。
赵振华，1985，某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义，地质地球化学（增刊），126。
赵振华、赵惠兰、杨蔚华、刘友梅，1987，碓边和武山寒武—奥陶系界线剖面微量元素地球化学特征，地球化学，2，99—112。
赵振华，1988a，花岗岩中发现稀土元素四重分布效应的初步报导，地质地球化学，1，71—72。
赵振华，1988b，稀土的四重分布-水（流体）与岩（熔体）相互作用的重要地球化学标志，全国第三届矿物岩石地球化学学术交流会议论文摘要汇编，47—48，中国科学技术出版社。
赵振华、赵惠兰、柴之芳等，1989，大阳岔寒武—奥陶系界线层型剖面的无铰纲及沉积岩微量元素地球化学，中国科学，B辑，8，878—887。
赵振华、增田彰正、夏巴尼，1992，稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应，地球化学，3，221—233。
赵振华，1993a，超大型矿床的地球化学背景，当代地质科学前沿——我国今后值得重视的前沿研究领域（肖庆辉主编），371—379，中国地质大学出版社。
赵振华，1993b，铕（Eu）地球化学特征的控制因素，南京大学学报（地球科学），5，3，271—280。
赵振华、王中刚、邹天人、增田彰正，1993c，阿尔泰花岗岩REE及O、Pb、Sr、Nd同位素组成及成岩模型，新疆北部固体地球科学新进展（涂光炽主编），230—239，科学出版社。
赵振华、周玲棣，1994，我国某些富碱侵入岩的稀土元素地球化学，中国科学（B），24，10，1109—1120。
Ahrens, L. H., 1954, The log-normal distribution of the elements, I, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 5, 49.
Ahrens, L. H. et al., 1968, Physic and chemistry of the Earth, Pergamon, Oxford, 7.
Albarede, F. et al., 1972, Kinetic disequilibrium in trace element, partitioning between phenocrysts and host lava, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 36, 141.
Alderton, D. H. M., Pearce, J. A. and Pous, P. J., 1980, Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 149—1655.
Allegre, C. J. et al., 1977, Systematic use of trace element in igneous processes: Part 1: Fractional crystallization Process in volcanic suites, *Contrib. Mine. Petro*, 60, 1, 57—75.
Allegre, C. J. and Minster, J. F., 1978, Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 1, 1—25
Alvarez, L. W. et al., 1980, Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction, *Science*, 208, 1095—1108.
Alvarez, L. W. et al., 1982, Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction, Geol. Soc.

America Spec. Paper. 190, 306.

Anders, E, 1964, Origin age and composition of meteorites, *Space Sci. Rev.*, 3, 583—714.

Arth , J. G. , 1976a, Behaviour of trace elements during magmatic processes——a summary of theoretical models and their applications, *J. Res. USGS.*, 4, 1, 41—47.

Arth , J. G. , 1976b, Rare earth partitioning between hornblende and dacitic liquid and implications for the genesis and trondhjemitic—tonalitic magma, *Geology*, 4, 5, 534—536.

Badejoke, T. A. , 1986, Triclinicity of K-feldspar and trace-element content of Mesozoic granites of Central Negeria, *Chem. Geol.*, 54, 1/2, 43—52.

Barca, D. et al. , 1988, Further developments of the Rayleigh equation for fractional crystallization, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 89, 170—172.

Bartley, J. M. , 1986, Evaluation of REE mobility in low-grade metabasalts using mass-balance calculations, *Norsk Geol. Tidssk.*, 66, 145—152.

Bernard-Griffiths, J. , Peocal, J. J. and Gil Ibarguchi, J. I. , 1985, U-Pb, Nd isotope and REE geochemistry in eclogites from the Cabo Ortegai Complex, Galicia, Spain: an example of REE immobility conserving MORB-line patterns during high-grade metamorphism, *Chem. Geol.*, 52, 217—225.

Bethke, P. M. et al. , 1971, Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals, *Econ. Geol.*, 66, 1, 140—163.

Bhatia. M. R. and Crook, K. A. W. , 1986, Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins, *Contrib. Mine. Petro.*, 92. 2, 181—193.

Bonen, D. et al. , 1980, The evolution of trace element concentrations in basic rocks from Israel and their petrogenesis, *Contrib. Mine. Petro.*, 72, 397—414.

Boynton, W. V. , 1984, Cosmochemistry of the rare earth elements, Meteorite studies Dev, *Geochem.* 2, 63—114.

Breitkopf. J. , 1989, Geochemical evidence for magma source heterogeneing and activity of a mantle plume during advanced rifting in the Southern Damara orogen, Namibia. Lithos, 23, 115—122.

Brooks, C. K. , Henderson, P. and Ronsbo, J. G. , 1981, Rare earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Ireland, *Mineral. Mag.*, 44, 157—160.

Brooking, B. G. , 1983, Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25℃ and one bar pressure, *Geochem. J.*, 17, 5, 223—229.

Burton, J. A. et al. , 1953, The distribution of solute in crystals grown from the melt, *J. Chem. Phys.*, 21, 1987.

Calos, A. R. , 1977, Geochemistry of the tonalitic and granitic rocks of the Nova Scotia southern plutons, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41, 1, 1—13.

Cann , J. R. 1970, Rb, Sr, Y, Zr and Nb in some ocean floor basaltic rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 7—11.

Cerny, P. , Fryer, B. J. , Longsstaffe, F. J. and Tammemagi, H. Y. , 1987, The Archean Lac du Bonnet batholith, Manitoba: igneous history, metamorphic effects, and fluid overprinting, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51, 421—438.

Chappell, B. W. et al. , 1969, Rubidium and strontium determination by X-ray fluorescence spectrometry and isotopic dilution below the part per million level, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 33, 1002.

Church, W. R. , 1987, REE mobility due to alteration of Indian Ocean basalt discussion, *Canadian J. Earth Sci.*, 24, 192.

Cocherine, A. , 1986, Systematic use of trace element distribution patterns in log-log diagrams for plutonic suites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 11, 2517—2522.

Collerson, D. and Fryer, B. J. , 1978, The role of fluids in the formation and subsequent development of early continental crust, *Contrib. Mine. Petro.*, 67, 151—167.

Condie, K. C. et al. , 1973, Archean magmatism and crustal thickening, *Geol. Soc. America Bull.*, 84, 2981—2992.

Condie, K. C., Viljoen, M. J. and Kable, E. J. D., 1977, Effects of alteration on element distributions in Archean tholeiites from the Barterton greenstone belt. South Africa, *Contrib. Mine. Petro.*, 64, 75—89.

Connor, J. J. and Shacklette, H. T., 1975, Background Geochemistry of Some rocks, Soils, Plants and vegetables in the Conterminous United States, United States Government Printing Office, Washington. Coryell, C. D. et al., 1963, A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundances, *Geophys. Res.*, 688, 559—566.

Crounse, R. G., 1983, 地球化学与人的健康和疾病：必需元素，地质地球化学，1986，4，1—20。

Cullers, R. L. et al., 1970, Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phases, Science, 169, 580—583.

Cullers, R. L. et al., 1973, Experimental studies of the distribution of rare earth as trace elements among silicate minerals and liquid and water, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 37, 6, 1499—1512.

Cullers, R. L. et al., 1974, Rare earth elements in Silurian pelitic schists from N. W. Maine, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 38, 389—400.

Debon, F. and Le Fort, P., 1982, A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations trans. R. Soc. Edinb, *Earth Sciences*, 73, 135—149.

DePaolo, D. J. et al., 1981, Nd isotopic study of some new perspectives on earth structure and evolution. *EOS*, 62, 14, 137—140.

DePaolo, D. J., 1988, Age dependence of the composition of continental crust: evidence from Nd isotopic variations in granitis rocks, *Earth Planet Sci. Lett.*, 90. 263—271.

Dickin, A. P., 1988, Evidence for limited REE leaching from the Roffna gneiss, Switzerland. a discussion of the paper by Vocke et al. (1987) (CMP95: 145—154), *Contrib. Mine. Petro.*, 99, 273—275.

Dostal, J. and Capedri, S., 1979, Rare earth elements in high-grade metamorphic rocks from the western Alps, *Lithos*, 12, 41—49.

Dostal, J. et al., 1983, Partition coefficients of trace elements application to volcanic rocks of st. Vincet west Indies, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 3, 525—533.

Drake, M. J. and Weill, D. F., 1975, Partition of Ba, Ca, Sr, Y, Eu^{2+}, Eu^{3+} and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquids an experimental study, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 39, 5, 689—712.

Drake, M. J., 1975, The oxidation state of europiun as an indicator of oxygen fugacity, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 39, 55—64.

Dupuy, C. and Dostal, J., 1984, Trace element geochemistry of some continental tholeiites, *Earth Planet Sci. Lett.*, 67, 61—69.

Ehrlich, A. M., 1968, Rare earth abundances in manganese nodules, Ph. D thesis, MIT 225.

Engelhardt, W. V. et al., 1987, Origin of moldavites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51, 1425—1443,

Erben, H. K. et al., 1979, Paleobiological and isotopic studies of eggshells from a declining Dinosaur species, *Paleobiology*, 5, 4, 380—414.

Faggart, B. E., 1985, Origin of the Sudbury complex by meteoritic impact, Neodymium isotopic evidence, *Science*, 230, 436—439.

Faure, G. et al., 1967, Strontium isotope composition and trace element concentrations in Lake Huron and its principle tributaries. Rept. No. 2, Laboratory for Isotope Geology and Geochemistry, The Ohio State University, Columbus Ohio, 9—109.

Faure, G., 1986, Principles of isotope geology, John Wiley and Sons, 142—247.

Flynn, R. T. and Burnham, CW., 1978, An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42, 685—701.

Frey, F. A. et al., 1968, Rare earth abundances in some basic rocks, *J. Geophys. Res.*, 73, 6085—6098, 2057—2070.

Frey, F. A. et al., 1969, Rare earth abundances in a high-temperature peridotite inclution, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 33, 1429—1447.

Frey, F. A. et al., 1974, Atlantic Ocean floor; Geochemistry and petrology of basalts from legs 2 and 3 of the deep-sea drilling project, *J. Geophys. Res.*, 79, 5507—5527.

Fryer, B. J., 1979, Trace element geochemistry; applications to the Igneous petrogenesis of Terrestrial rocks. Reviews of geophysics and space physics, 801—804.

Fujitani, T. and Masuda, A., 1981, Light REE inclination and distance from volcanic front; a case of volcanic rocks in north eastern Japan, *Geochem. J.*, 15, 269—281.

Galer, S. J. G. et al., 1989, Limits on chemical and convective isolation in the Earth's interior, *Chem. Geol.*, 75, 257—290.

Garmann, L. B. et al., 1975, Rare earth element distribution in basic and ultrabasic rocks from west Norway, *Chem. Geol.*, 15, 103—116.

Gast, P. W., 1968a, Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 32, 1057—1086.

Gast, P. W., 1968b, Upper mantle chemistry and evolution of the Earth's crust In; Ed. by Phunney, The history of the Earth's crust, Princeton University Press, Princeton, N. J., 15.

Gilmour, I. and Anders, 1989, Cretaceous-Tertiary boundary event; evidence for a short time scale, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, 503—511.

Goni, J. and Guillemin, C., 1968, Nouvelles donnees sur la lecalisation des elements, en traces dans les mineraux et dans les roches XXIIcongr. Intern. Section Geochime, New Delhi.

Graf, J. L. Jr., 1977, 1984, Effects of Mississippi valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum trend, Southeast Missouri, *J. Geol.*, 92, 307—324.

Graf, J. L. Jr., 1977, Rare earth elements as hydrothermal tracers of the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks, *Econ. Geol.*, 72, 527—548.

Green, T. N. et al., 1972, Rare earth element distribution and K/Kb ratios in granulites, mangerites and anorthosites, Lofoten-Vesteralen, Norway, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 36, 241—257.

Green, T. H. and Pearson, N. J., 1983, Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas, *Nature*, 305, 5933, 414—416.

Greenland, L. P., 1970, An equation for trace element distribution during magmatic crystallization, *Am. Mineral.*, 55. 3—4, 455—465.

Grutzeck, M. W. et al., 1973, REE partitioning between diopside and silicate liquid. *EOS*, 554, 1222.

Hajash, A. jr., 1984, Rare earth element abundances and distribution patterns in hydrothermally altered basalts; experimental results, *Contrib. Mine. Petro.*, 85, 409—412.

Hanson, G. H., 1975, REE analyses of the Merton and Montevideo gneisses from the Minnesota River valley, *Geol. Soc. America Abstr. Programs.*, 7, 7, 1099.

Hanson, G. N., 1978, The application of trace element to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 26—43.

Hanson, G N., 1980, Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous system, *Am. Rew. Earth and Plan. Sci.*, 8, 4, 371—406.

Hanson, G N., 1984, Rare earth abundances in Mesozoic undersaturated alkaline rocks from West Greenland, *Lithos*, 17, 1, 77—85.

Harrison, W. J., 1981, Partitioning of REE between mineral and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite, *Am. Mineral.* 66, 3—4, 242—259.

Hart, S. R. and Allegre, C. J., 1980, Trace element constraints on magma genesis, In; Hargraves, R. B. (ed.), Physics of magmatic processes, Princeton University Press, 10.

Haskin, L. A. et al., 1968, Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths, In L. H. Ahrens (ed.), Origin and distribution of elements, Pergamon, Oxford, 889—912.

Haskin, L. A., 1979, On rare earth element behavior in igneous rocks, in; Physics and chemistry of the earth 11,

1886.

Hekisian, R. and Fouqur, Y., 1985, Volcanism and metallogenesis of axial and offaxial structure of the East Pacific rise near 13° N, *Econ. Geol.*, 80, 2221—2249.

Hellman, P. L. and Henderson. P., 1977, Are rare elements mobile during spilitization?*Nature*, 267, 38—40.

Hellman, P. L, Smith, R. E. and Henderson, P., 1977, Rare earth element investigation of the Cliefden outcrop, N. S. W., *Australia. Contrib. Mineral. Petro.*, 65, 155—164.

Hellman, P. L. et al., 1979, The mobility of rare earths; evidence and implications from selected terrains affected by burial metamorphism, *Contrib. Mine. Petro.*, 71, 23—44.

Helvaci, C. and Griffin, W. L., 1983, Metamorphic feldspathization of metavolcanics and granitoids, Avnik area, Turkey, *Contrib. Mine. Petro.*, 183, 309—319.

Henderson, L. M. and Kracek, F. C., 1927, The fractional precipitation of barium and radium chromates, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 739—749.

Henderson, P., 1984, General geochemical properties and abundances of the rare element, In: Rare Earth Element Geo-Chemistry, Edited by Henderson, P., Elsevier, New York, 1—30.

Herrmann, A. G., Potts, M. J. and Knake, D., 1974, Geochemistry of the earth element in spilites from oceanic and continental crust, *Contrib. Mine. Petro.*, 44, 1—16.

Hertogen, J. and Gijbels, R., 1976, Calculations of trace element fractionation during partial melting, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40, 3, 313—322.

Hoddes, A. P., 1985., Depth of origin of basalts inferred from Ti/V ratios and a comparison with the K_2O-depth relationship for island-arc volcanics, *Chem. Geol.*, 48, 3—16.

Hofmann, A. W. et al., 1986, Nd and Pb in oceanic basalts: new constrains on mantle evolution, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79, 33—45.

Holland, H. D., 1972, Granites, Solutions and base metal deposits, *Econ. Geol.*, 67, 281.

Holm, P. E., 1985, The geochemical fingerprints of different tectonomagmatic environments using hydromagmatophile element abundances of tholelitic basalts and basaltic andesites, *Chem. Geol.*, 51, 303—323.

Humphris, S. E., Morrison., M. A. and Thompson, R. N., 1978, Influence of rock crystallization history upon subsequent lanthanide mobility during hydrothermal alteration of basalts, *Chem. Geol.*, 23, 125—137.

Irving, A. J., 1978, A review of experimental studies of crystal-liquid trace element partitioning, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42, 6A, 743—770.

Irving, A. J., 1980, Petrology and geochemistry of composite ultramafic xenoliths in alkalic basalts and implications for magmatic processes with in the mantle, *Am. J. Sci.*, 280 A. 389—426.

Jahn, Bor-ming and Sun, Shen-su, 1979, Trace element distribution and isotopic composition of Archean greenstones. In: Ahrens, L. H. (ed.) Origin and distribution of the element. Physics and Chemistry of the Earth 11. Pergamon Press, Oxford, England, 597—618.

James, D. E., 1981, The combined use of oxygen and radiogenic isotopes as indicators of crustal contamination, *Ann. Rev. Earth Plory. Sci.*, 9, 311—340.

Jedwab, J., 1953, Sur la deffinition des elements typochehimiques, *Bull. Soc. Belge Geol.*, 62, 173—179.

Jones, W. B., 1985, Chemical analyses of Bosumtwi crater tagged rocks compares with the Ivory Coast tektites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41, 225—231.

Kay, R. et al., 1970, Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks, *J. Geophys. Res.*, 75, 1585—1613.

Keuman, H. et al., 1954, Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 6, 90.

Krotov, R. L. and Haskin, L. A., 1988, Europium mass balance in polymict samples and implications for plutonic rocks of the lunar crust, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 1795—1813.

Langmur, C. H., Vockke, R. D., Hanson, G. N. and Hart, S. R., 1978, A genera mixing equation with application

to Icelandic basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 380—392.

Larimer, J. W., 1967, Chemical fractionations in meteorittes——I, Condensation of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 31, 1215—1238, I, Abundance patterns and their interpretation, 1239—1270.

Lausch, J., Motler, P. and Moeteani, G., 1974, Die Verteilung der Seltenen Erden in den Karbonaten und penninischen Gneison der Zillertaler Alpen (Tirol, Osterreich) N. *Jahre. Mineral. Monat.*, 11, 490—507.

Leeman, W. P. et al., 1980, Origin of Hawaiian tholeiites; trace element constrains, *Am. J. Sci.*, 280A, 6, 794—819.

Le Roex et al., 1989, Petrology and geochemistry of MORB from 25°E to 46°E along the southwest India ridge; evidence for constrasting styles of mantle enrichment, *J. Petrol.* 30, 947—986.

Leroy, J. L. and Turpin, L., 1988, REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment, *Chem. Geol.*, 68, 239—251.

Lipin, B. R. and Mckay, G. A., 1989, Geochemistry and mineralogy of rare earth elements, *Rev. miner*, 21.

Liu, Y. G. et al., 1988, Corium; A chemical tracer for paleo-oceanic tedon conditions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 1361—1371.

Liyama, J. T., 1974, Subtitution, deformation local de la maille et equilibre de distribution des elements en traces entre silicates et solution hydrothermale, *Bull. Soc. Fr. Mine. Cristallogr*, 97, 143—151.

Lottermoser, B. G., 1989, Rare earth element study of exhalites within the Willyama supergroup Broken Hill block, *Australia Mineral. Deposita*, 24, 94—97.

Ludden, J. N. and Thompson, G., 1978, Behaviour of rare earth element during submarine weathering of tholeiitic basalt, *Nature*, 274, 147—149.

Maclean, W. H., 1968, Rare earth element mobility at constant inter-REE ratios in the alteration zone at the Phelps Dodge massive sulphide deposit, Metagami. Quebec, *Mineral. Dep.* 23, 231—238.

Maclean, W. H., Kranidiotis, 1987, Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration; Phelps Dodge massive sulfide deposit, Metagami, Quebec, *Econ. Geol.* 82, 4, 951—962.

Mahood, G. and Hildreth, W., 1983, Large partition coefficients for trace element in high-silicate rhyolites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 1, 11—30.

Marching, V. et al., 1982, Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments, *Marine Geology*, 50, 3, 241—256.

Martin, R. F., Whitey, J. E. and Woolley, A. R., 1978, An investigation of rare-earth mobility; fenitized quartzies, Borraian complex. N. W. Scotland, *Contrib. Mine. Petro.*, 66, 69—73.

Masuda, A., 1962, Regularities in variation of relative abundances of lanthanide element and an atempt to analyse separation index patterns of some minerals, *J. Earth Sci.*, *Nagoya Univ.*, 10, 173—187.

Masuda, A. and Matsui, Y., 1966, The difference in lanthanide abundance pattern between the crust and the chondritic and its possible meaning to the genesis of crust and mantle, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 30, 2, 239—250.

Masuda, A. and Kushiro. I., 1970, Experimental determination of partition coefficients of the rare earth elements and Ba between Cpx and liquid in the synthetic silicate system at 20kbar pressure, *Contrib. Mine. Petro.*, 26, 11, 1209—1264.

Masuda, A. et al., 1971, Rare earth elements in metagabbros from the Mid-Atlantic Ridge and their possible implications for the genesis of alkali olivine basalts as well as the lizard peridotite, *Contrib. Mine. Petro.* 32, 295—306.

Mclennan, S. M. and Taylor, S. R., 1984, Archean sedimentary rocks and their relation to the composition of the Archean continental crust. In Kroner, A. et al. (ed.) Archean Geochemistry, Springer-verlag Berlin Heidburg, 1984, 47—67.

Menzzies, M. and Seyfried, Jr., W., 1979, Experimental evidence of rare earth element immobility in greenstones, *Nature*, 282, 398—399.

Menzzies, M., Blanchard, D. and Jacobs, J, 1977, Rare earth and trace element geochemistry of metabasalts from the Point Sal ophiolite, California, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 203—215.

Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J. F. and Charlou, J. L., 1983, Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N), *Nature*, 303, 795—797.

Minster, J. F. et al., 1977, Systematic use of trace element igneous precess, *Contrib. Mine. Petre.*, 61, 1, 49—77.

Möller, P. et al., 1976, The application of Ta/La-Ta/La abundance ration to problems of fluorspar genesis, *Mineral. Dep.*, 11, 111—116.

Morgan, J. W. and Anders, E., 1980, Chemical composition of Earth, Venus and Mercury, proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America, 77, 12, 6973—6977.

Morlotti, R. and Ottonello, G., 1982, Solution of REE in silicate solid phases, the Henry's Law problem revisited in light of defect chemistry: garnet, clinopyroxene and playgioclase *Phys. Chem. Minerals*, 8. 87—97.

Möller, P. et al., 1974, Petrographic and trace-element distribution studies on the dolomite-calcite in the regional metamorphic marble of the griesscharte, Typol, Austria/Italy, *Chem. Geol.*, 13 81—96.

Möller, P. et al., 1979, The Origin of the Ore bearing solution in the Pb-Zn Veins of the Western Harz/Germany as deduced from rare earth element and isotopic compositions in calcite, *Chem. Geol.*, 26, 197—215.

Möller, P., 1983, Lanthanoids as a geochemical probe and problems in Lanthanoid geochemistry. Distribution and behaviour of lanthanoids in nonmagmatic phases. In: S. P. Sinha(ed.)Systematics and properties of the Lanthanides, D. Reidel, Dordrecht, 561—616.

Möller, P. and Muccke, G. K., 1984a, Significance of europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: are-evaluation, *Contrib. Mine. Petro.*, 87, 2422—2550.

Möller, P., Morteani, G. and Dulski, P., 1984b, The origin of the calcites from Pb-Zn veins in the Harz Mountains, Federal Republic of Germany, Chemical Geology, 45, 91—112.

Morteani, G., Moller, P. and Schley, F., 1981, The formation of the magnesite deposite in the northern Grauwacken zone and the Innsbrucker Quarzphyllie (Austria) as deduced from the rare earth element (REE) fractionation, Ergmentall, 34, 559—562.

Muecke, G. K., Pride, C. and Sarkar, P., 1979, Rare earth element geochemistry of regional metamorphic rocks. In: L. H. Abrens (ed.), Origin and distribution of the elements 2. Pergamon, London, 449—464.

Murry et al., 1990, Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale, *Geology*, 18, 268—271.

Myers, R. E. and Breitkopf, J. H., 1989, Basalt geochemistry and tectonic settings: A new approach to relate tectonic and magmatic processes, *Lithos*, 23, 53—62.

Mysen, B. O., 1978, Experimental determination of rare earth element partitioning between hydrous silicate melts, amphibole and garnet-peridotite minerals at upper mantle pressure and temperatures, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42, 8, 1253—1263.

Nagasawa, H., 1971, Partitioning of rare earth distribution in alkaline earth elements between phenocryst and acidic igneous magma, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 35, 9, 953—968.

Nagasawa, H., 1973, Rare earth distribution in alkali rocks from Onidago island Japan, *Contrib. Mine. Petro.*, 39, 3, 301—308.

Nagasawa, H. et al., 1980, Experimental mineral/liquid partition coefficients of the rare earth elements (REE), Sc and Sr for perovskite spinel and melilite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 3, 431—437.

Nagasawa, H. and Sawa, K., 1987, Rare earth concentrations in 3.5 billion years old Onverwacht Cherts: An indicator for early Precambrian Crustal environments, *Geochem. J.*, 20, 253—269.

Nakamura, E. et al., 1985, The influence of subduction processes on the geochemistry of Japanese alkaline basalts, *Nature*, 316, 55—58.

Nance, W. A. and Taylor, S. R., 1976, Rare earth element patterns and crustal evolution, I: Australian post-Archean sedimentary rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40. 12, 1359—1551.

Nance, W. B. and Taylor, S. R., 1977, Rare earth element patterns and crustal evolution, Ⅰ, Archean sedimentary rocks from kalgoorlie Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 225—231.

Neuman et al., 1954, Trace element variations during fractional crystallization as calculated from the distribution law, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 6, 90—99.

Nicholls, I. A. and Harris, K. L., 1980, Experimental rare earth element partition coefficients for garnet, clinopyroxene and amphibole coexisting with andesite and basaltic liquids, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 44, 287—308.

Nockids, S. R. and Allen, R., 1953, The geochemistry of some igneous rock series: Part 1 calc-alkali rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 4, 105—142.

Nriagu, J. O., 1989, 人类活动对全球微量元素循环的影响, 地质地球化学, 1990, 5, 61—65.

Nystrom. J. O., 1984, Rare eaze element mobility in Vasicular lava during low-grade metamorphism *Contrib. Mine. Petro.*, 88, 328—331.

O'Nions, R. K. and Pankhurst, R. J., 1974, Rare earth element distribution in Archean gneisses and anorthosites, Godthab area, west Greenland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 22, 328—338.

Ottonello, G., 1983, Trace elements as monitors of magmatic processes: Ⅰ: limits imposed by Henry's law problem and Ⅱ: compositional effect of silicate liquid. In Augustithis, S. S. ed: The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversis. Theophrastus Publ. Athens, 40—76.

Onuma, N. et al., 1981, Mineral/ground-mass partition coefficients for nepheline, melilite, clinopyroxene and perovskite in melilite-nepheline basalt. Nyiragongo, Zaire, *Geochem. J.*, 15, 4, 221—228.

Owen, M. R., 1987, Hafnium content of detrital Zircons, a new tool for provenance study, *J. Sedimen. Petro.*, 57, 5, 824—830.

Paster, T. P. et al., 1974, Behavior of some trace elements during solidification of the skaergaard layered series, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 38, 10, 1549—1577.

Pearce, J. A. and Cann, J. R., 1973, Tectonic setting of basic volcanic rocks investigated using trace element analyses, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 290—300.

Pearce, J. A., 1982, Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries, In Thorpe, R. S. (ed.): Andesites, New York, Jehn Willey and Suns, 525—548.

Pearce, J. et al., 1984, Trace element distribution diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks, *J. Petrol.*, 25, 4, 956—983.

Petersen, J. S., 1980, Rare earth elements fractionation and petrogenetic modelling in charnockitic rocks, Southwest Norway, *Contrib. Mine. Petro.*, 73, 2, 161—172.

Philpotts, J. A. and Schnetzler, C. C., 1969, Submarine basalts: some K, Rb, Sr, Ba, rare earth, H_2O and CO_2 data bearing on their alteration, modification by plagioclase, and possible source materials, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, 293—299.

Philpotts, J. A. and Schnetzler, C. C., 1970, Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with applications to anothosite and basalt genesis, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 34, 307—322.

Pitcher, W. S., 1983, Granite: Typology, geological environment and melting relationships, In Aetherton, M. P. and Gribble, C. D. (eds.), Migmatites, melting and metamorphism, Nantwich, Shiva Publications, 277—287.

Potter, P. E. et al., 1963, Trace elements in marine and fresh water argillaceous sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27, 6, 669—694.

Rayleigh, J. W. S., 1896, Thecritical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes, *Philos, Mag.*, 42, 77.

Rollinson, H. R. and Windiey, B. F., 1980, Selective elemental depletion during metamorphism of Archean granulies, Scourie, NW Scotland, *Contrib. Mine. Petro.*, 73, 257—263.

Rona, P. A. et al. (ed.), 1983, Hydrothermal processes at seafloor spreading centers, Plenum Press, New York, 1—796.

Rösler, H. J. and Beuge, P., 1983, Geochemistry of trace elements during regional metamorphism, In Augustithis,

S. ed. The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies, 407—430.

Rouy, J., 1971, Fixation du Rubidium et du cesium dans la nepheline et dans plbite a'600℃ daus les conditions hydrothermales, *C. R. Acad. Sci. Fr. Ser.*, D. 222, 1469—1472.

Ryerson, F. J. and Hess, P. C., 1978, Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42.

Schnetzler, C. C. and Philpotts, J. A., 1968, Partition coefficients of rare-earth elements and barium between igneous matrix material and rock forming phenocrysts, I. In: L. H. Ahens (ed.), Origin and Distribution of the Element. Pergamon, Oxford, 929—938.

Schnetzler, C. C. and Philpotts, J. A., 1970, Partition coefficients of rare earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts-Ⅱ, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 34, 3, 331—340.

Seifert, K. E., Cole, M. R. W. and Brunotte, D. A., 1985, REE mobility due to alteration of Indian Ocean basalt, *Canadian J. Earth Sci.* 22, 1884—1887.

Smewing, J. D. and Potts, P. J., 1976, Rare-earth abundances in basalts and metabasalts from the Troodos Massif, Cyprus, *Contrib. Mine. Petro.*, 57, 245—258.

Shaw, D. M., 1954, Trace elements in pelitic rocks, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 65, 1151—1182.

Shaw, D. M., 1970, Trace element fractionation during anatexis, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 34, 237—243.

Shaw, D. M., 1978, Trace element behaviour during anatexis in the presence of a liquid phase, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42, 7, 933—943.

Shevais, J. W., 1982, Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas, *Eath Planet. Sci. Lett.*, 59, 101—118.

Shimizu, N., 1974, An experimental study of the partitioning of K, Rb, Cs, Sc and Ba between clinopyroxene and liquid at high presure, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 38, 1789.

Shimiza, H. and Masuda, A., 1977, Cerium in chert as on indication of marine environment of its formation, *Nature*, 266, 24, 346—348.

Sprin, R. V., 1965, Rare earth distributions in the marine environment Ph. D thesis. p, 153—158 MIT, Dept. of Geol and Geophys.

Stahle, H. J., Raith, M., Hoernes, S. and Delfs, A., 1987, Element mobility during incipient granulite formation at Kabbaldurga. southernIndia, *J. Petrol.*, 28, 5, 803—834.

Stosch, H. G., 1982, Rare earth element partitioning between minetals from anhydrous spinel peridotite xenolith, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 46, 5, 793—811.

Strong, D. F., 1984, 纽芬兰巴肯地区火山岩中稀土元素，李文达译《稀土元素在矿床研究中的应用》, 1987, 184—191，地质出版社。

Sun, S. S. and Nesbitt, R. W., 1977, Chemical heterogeneity of the Archean mantle, composition of the Earth and mantle evolution, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 35, 429—448.

Sun, S. S. and Nesbin, R. W., 1978, Petrogenesis of Archean ultrabasic and basic volcanics: evidence from rare earth element, *Contrib. Mine. Petro.*, 65, 301—325.

Sun, S. S. and Mc Dough, W. F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, Saunders, A. D. (ed.), Magmatism in ocean Basins Geological Society Publication, 42, 313—345.

Thornton, I., 1983, 地球化学在农业上的应用，地质地球化学，1986，4，21—33。

Thornton, I. et al., 1989, 人为导致的全球变化（IUGG 过去全球变化专题讨论会第三工作组报告），地质地球化学，1990，5，16—26。

Tanaka, T. and Nishizawa, O., 1975, Patitioning of REE, Ba and Sc between crystal and liquid phases for a natural Silicate system at 20 kbar pressure, *Geochem. J.*, 9, 3, 161—166.

Taylor, S. R., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 28, 1273—1285.

Taylor, S. R., 1975, Lunar Science: A post-Apollo View, Pergamon, 306—318.

Taylor, S. R., 1979a, Chemical composition and evolution of the continental crust: the rare earth element evidence, In: Mcelhinny (ed.), The Earth, Its Origin, Structure and Evolution, Academic Press, London, 353—372.

Taylor, S. R., 1979b, Trace element analysis of rare earth element by spark source mass spectromentry. In: K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (ed.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 4, North-Holland, Amsterdam, 359—376.

Taylor, S. R., 1982, Planetary, Science: A lunar perspective, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas, 481.

Taylor S. R. and McClennan, S., 1985, The Continental crust: Composition and evolution, Blackwell Scientific Publications, 54, 209—230, 372.

Treuil, M. and Joron, J. M., 1975, Vtilisation des elements hydromagmatophiles pour la simplification de la modelisation quantitative des proccessus magmatiques, Exemples de'l afar et de la dorsade medioatlatique *Soc. It. Mine. Petro.*, 31, 125.

Vocke, R. D., Jr Hanson, G. N. and Grunenfelser, M., 1987, Rare earth element mobility in the Roffna Gneiss, Switzerland, *Contrib. Mine. Petro.*, 95, 145—154.

Volfinger, M., 1970, Partage de Na et Li entre sanidine muscovite et sulution hydrothermale a'600℃ et 1000 bars, *C. R. Acad. Sci. Fr. Ser. D.*, 271, 1345—1347.

Wager, L. R. and Mitchell, M., 1951, The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma—a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 1, 129—208.

Watson, E. B., 1976, Two liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications, *Contrib. Mine. Petro.*, 56, 119—134.

Watson, E. B., 1977. Patitioning of manganese between forsterite and silicate liquid, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 41, 1363—13374.

Wedepohl, K. H. et al., 1970, Handbook of geochemistry, Ⅱ/2 39, 57-71-L-1-31, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.

Wetzel, K. et al., 1989, Minor element effects of combined fractional partial melting and crystallization, *Earth Planat. Sci. Lett.*, 93, 142—150.

Whitford, D. J. et al., 1979, Spatial variations in the geochemistry of quaternary lavas across the Sunda are in Java and Bali, *Contrib. Mine. Petro.*, 70, 341—356.

Whitford, D. J., Korsch, M. J., Porritt, P. M. and Craven, S. J., 1988, Rare-earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposit at Que River, Tasmania, *Austrialia. Chem. Geol.*, 68, 105—119.

Wilgus, C. K. and Holser, W. T., 1984, Marine and nonmarine salts of western interior, United States, *Am. Assoc. Petroleam Geologists Bull.* (AAPG) 68, 765—767.

Wood, D. A. et al., 1976, Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the Tertiary basalts of eastern Iceland, *Contrib. Mine. Petro.*, 55, 241—254.

Wood, D. A. et al., 1979a, Dynamic partial melting: its application to the petrogenesis of basalts erupted in Icelands, the Faeroe Islands, the Isle of Skye (Scotland) and the Troodos Massif (Cyprus), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 1031—1046.

Wood, D. A. et al., 1979b, A re-appraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic setting, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 45, 326—336.

Wood, D. A. et al., 1979c, Element and Sr isotope variations in basic lavas from island and the surrounding ocean floor, *Contrib. Mine. Petro.*, 70, 319—339.

Wood, D. A., 1980, The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 50, 11—30.

Wright, J. et al., 1984, REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional envi-